Beziehungen zwischen Oberflächenspannung, Binnendruck, Dampfspannung und osmotischem Druck.

Ein Beitrag zum Studium der Lösungen.

Von

Antonino Giacalone.

(Mit 8 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 14. 10. 40.)

Die Substanzen, welche die Oberflächenspannung des Wassers herabsetzen, modifizieren auch den theoretischen Dampfdruck und die ihm proportionalen Größen, z. B. vermindern sie die Gefrierpunktserniedrigung über den theoretischen Wert hinaus; die, welche die Oberflächenspannung des Wassers erhöhen, wirken auf diese Eigenschaften im umgekehrten Sinn. Beispiele der ersten Art sind die aus der TRAUBEschen Regel geläufigen Alkohole, Säuren usw. der Fettreihe, der zweiten Art Salze, und zwar wirken sie um so stärker, je höherwertig das Kation ist. Das wird an einigen Reihen von Beispielen experimentell und rechnerisch durchgeführt.

Ich habe über dieses Thema eine Reihe von Abhandlungen veröffentlicht[1]). Während ich beschäftigt bin, diese Untersuchungen vor allem auf nichtwässerige Systeme auszudehnen, fasse ich in dieser Arbeit die bereits erzielten Ergebnisse zusammen.

Bei den Untersuchungen, die der Gegenstand der erwähnten Arbeiten sind, wird von der Beobachtung ausgegangen, daß sich die Stoffe in zwei Gruppen einteilen lassen: in solche, die die Oberflächenspannung des Lösungsmittels, in dem sie gelöst sind (in den untersuchten Fällen Wasser), erhöhen, und in solche, die sie erniedrigen.

Eine Änderung der Oberflächenspannung muß aber auch eine Änderung der Dampfspannung (und infolgedessen auch der dieser proportionalen Größen) hervorrufen, und zwar müssen Substanzen, die die Oberflächenspannung erhöhen, eine größere Erniedrigung der Dampfspannung als die theoretische hervorrufen, während umgekehrt Substanzen, die die Oberflächenspannung des Lösungsmittels herabsetzen, eine geringere Erniedrigung der Dampfspannung als die theoretische hervorrufen müssen.

---

[1]) Gazz. chim. Ital. **70** (1940) 37, 47, 274, 661.

Diese Voraussagen werden übrigens durch Untersuchungen von R. P. Vorley[1]) und N. A. Yainik, R. K. Sharma und M. C. Bharadwaj[2]) über Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Dampftension bestätigt.

Eine befriedigende Erklärung wird uns durch die kinetische Theorie geliefert, nach der bekanntlich die Dampfspannung durch die Tatsache bedingt ist, daß eine bestimmte Anzahl von Flüssigkeitsmolekeln, die eine höhere Geschwindigkeit besitzen, wenn sie sich in der Nähe der Oberfläche befinden, eben durch diese ihre Geschwindigkeit imstande sind, die Oberflächenspannung und den Binnendruck zu überwinden, d. h. sich den Kohäsionskräften zu entziehen, die danach trachten, sie zurückzuhalten. Je größer daher die Oberflächenspannung und der Binnendruck sein werden, um so kleiner wird die Dampfspannung sein.

Alle Beziehungen zwischen Oberflächenspannung, Binnendruck, Dampfspannung und osmotischem Druck werden in der Abhandlung III[3]) behandelt, wobei die tatsächlichen Kenntnisse und Untersuchungen hierüber geprüft werden, die nur spärliche, fragmentarische und wenig vergleichbare Ergebnisse aufweisen. Was die Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Binnendruck anlangt, wird geschlossen, daß sich diese beiden Größen in Lösungen ebenso wie in reinen Flüssigkeiten im gleichen Sinne ändern müssen, d. h. daß einer Zu- oder Abnahme der Oberflächenspannung eine Zu- oder Abnahme des Binnendruckes entspricht.

Wenn so einleitend die Beziehungen zwischen Dampfspannung (und daher auch osmotischem Druck), Oberflächenspannung und Binnendruck festgelegt sind, wird zur experimentellen Verifizierung dieser Beziehungen übergegangen, indem in dieser ersten Gruppe von Veröffentlichungen das kryoskopische und kapillaraktive Verhalten verschiedener Substanzen miteinander verglichen wird.

Vor allem wurden solche Substanzen untersucht, die die Oberflächenspannung herabsetzen (Alkohole, Säuren usw.) und, um besser vergleichbare und charakteristischere Daten zu erhalten, wurde zur systematischen Untersuchung einiger homologer Reihen übergegangen. So wurden homologe Reihen von Alkoholen, Säuren, Amiden und Ketonen der Fettreihe in Betracht gezogen. Von diesen wurden die

[1]) R. P. Vorley, J. chem. Soc. London **105** (1914) 273. [2]) N. A. Yainik, R. K. Sharma und M. C. Bharadwaj, Chem. Zbl. **1926**, II, 2147. [3]) Loc. cit.

ersten Glieder untersucht, d. h. jene, welche eine vollkommene oder doch genügend große Löslichkeit in Wasser aufweisen. Die Untersuchung wurde bis zu hohen Konzentrationen ausgeführt.

Von einigen der untersuchten Substanzen fanden sich im Schrifttum die kryoskopischen Daten, die ich in manchen Fällen experimentell nachkontrollierte, andere wurden von mir selbst bestimmt.

An Hand dieser Ergebnisse zeichnete ich die Kurven (S. 4): Molare Gefrierpunktserniedrigung (Δ/C) — molare Konzentration (C).

Bei der Prüfung dieser Kurven, die für die vier Reihen der erwähnten Substanzen in den Abb. 1, 2, 3 bzw. 4 dargestellt sind, läßt sich allgemein erkennen, daß die molaren Erniedrigungen mit wachsender Konzentration allmählich immer kleiner werden, und zwar um so rascher, je weiter man von einem Glied zum nächsten in der homologen Reihe weiterschreitet. Manche dieser Kurven, wie z. B. jene der ersten drei Glieder der Säuren und jene der Amide, zeigen eine bemerkenswerte Regelmäßigkeit, andere dagegen, wie die der Alkohole, der Ketone und, wenn auch in geringerem Maße, die der Buttersäure, erscheinen mehr oder weniger deformiert, indem sie Maxima aufweisen. Derartige Maxima werden auf die Bildung von Hydraten zurückgeführt, die im Falle der Alkohole bereits von anderen Autoren gefunden und untersucht wurden[1]).

Aus dem eben Gesagten folgt für die Beziehung zwischen Gefrierpunktserniedrigung und Oberflächenspannung, daß Substanzen, die die Oberflächenspannung vermindern, mit steigender Konzentration, die molare Gefrierpunktserniedrigung um so stärker herabsetzen, je höher ihr Molekulargewicht ist.

Die Beziehung zwischen den beiden betrachteten Erscheinungen erscheint klar, wenn man die Kurven der Abb. 2, die die Änderung der molaren Erniedrigung in Abhängigkeit von der Konzentration und der Abb. 5, die die Änderung der Oberflächenspannung ebenfalls in Abhängigkeit von der Konzentration darstellen, bezüglich der ersten vier Glieder der Fettsäuren, miteinander vergleicht (siehe S. 5).

Innerhalb bestimmter Konzentrationsgrenzen beobachtet man dann im allgemeinen (wenn die Erscheinung nicht durch Hydratation gestört ist), daß das Verhältnis zwischen den molaren Konzentrationen zweier aufeinander folgender Glieder einer homologen Reihe, die eine

[1]) Pickering, J. chem. Soc. London **63** (1893) 998. Beilstein 4. Aufl. I, 279, 310.

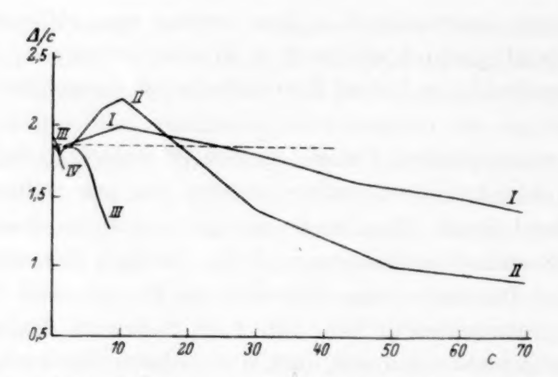
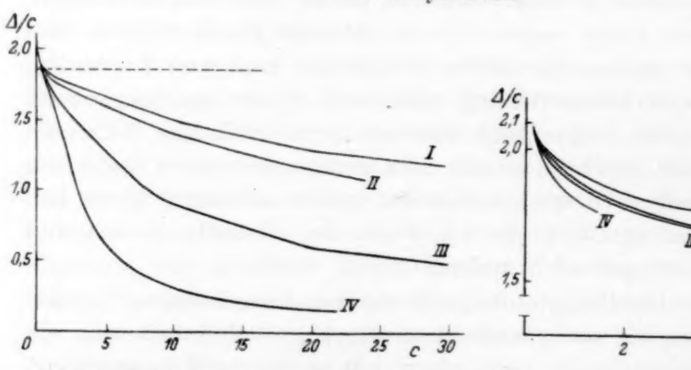


Abb. 1. *I* Methylalkohol. *II* Äthylalkohol. *III* Propylalkohol. *IV* Butylalkohol.



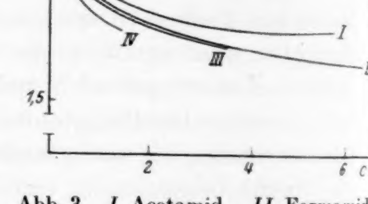


Abb. 2. *I* Ameisensäure. *II* Essigsäure. *III* Propionsäure. *IV* Buttersäure.

Abb. 3. *I* Acetamid. *II* Formamid. *III* Propionamid. *IV* Butyramid.

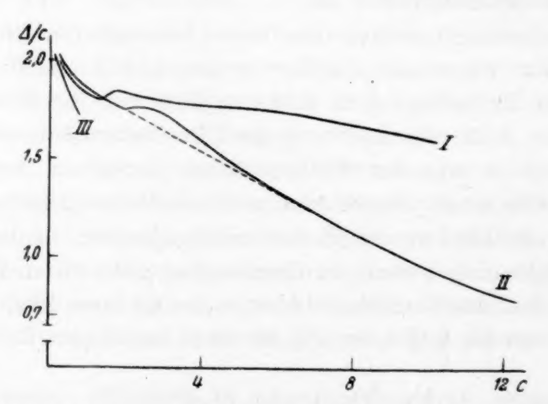


Abb. 4. *I* Aceton. *II* Methyläthylketon. *III* Diäthylketon.

gleiche molare Gefrierpunktserniedrigung aufweisen, sichtlich konstant ist und zu etwa 3, im Falle von Säuren und Ketonen, zu etwa 4 im Falle von Alkoholen, und zu etwa 1·5 im Falle von Amiden bestimmt wird.

Es zeigt sich aber, daß das erwähnte Verhältnis erst vom zweiten Glied der verschiedenen homologen Reihen an gilt. Zwischen dem ersten und zweiten Glied ist das Verhältnis in der Tat für alle Reihen (mit Ausnahme derjenigen der Ketone) kleiner als das erwähnte, und zwar beträgt es für die Reihe der Säuren und Alkohole etwa die Hälfte, d. h. 1·5 bzw. 2. Diese Ausnahme kann vielleicht auf die Tatsache zurückgeführt werden, daß man sagen kann, daß zwischen dem ersten und zweiten Glied der homologen Reihen keine wahre Homologie besteht, da erst vom zweiten Glied an die Einführung einer neuen Gruppe CH_2 ohne weitere Änderung in der Molekel stattfindet.

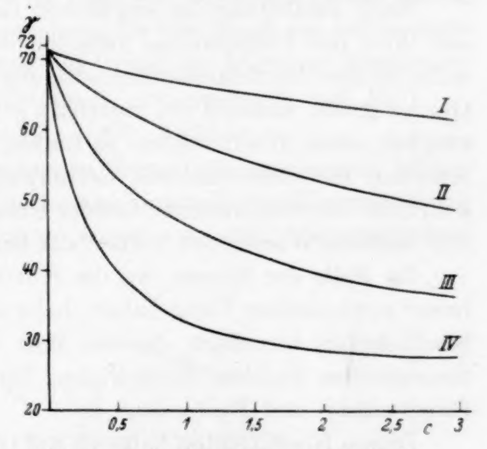


Abb. 5. *I* Ameisensäure. *II* Essigsäure. *III* Propionsäure. *IV* Buttersäure.

Eine ähnliche Hypothese schlägt V. Gomez-Aranda[1]) vor, um die Abweichung zu erklären, die das erste Glied jeder homologen Reihe für die Dichte im Vergleich zur berechneten zeigt. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß die Ursachen auch anderer Art sein können.

Dennoch konnte ich, auf Grund der erwähnten Tatsachen, für die homologen Reihen, beginnend vom zweiten Glied, folgende Regel formulieren: „Wässerige Lösungen aufeinanderfolgender Glieder einer homologen Reihe, deren molare Konzentration (ausgedrückt in g-Mol je 1000 g Lösungsmittel) sich untereinander wie $1 : n : n^2 : n^3 \cdots$ (beginnend von jenem mit der größten Zahl von Kohlenstoffatomen) verhalten, zeigen dieselbe molekulare Gefrierpunktserniedrigung."

Diese Regel stellt eine bemerkenswerte Analogie zu der von J. Traube für die Kapillaraktivität aufgestellten dar, die man so

[1]) V. Gomez-Aranda, An. R. Soc. Esp. Fis. Quím. **35** (1939) 45.

formulieren kann: „Lösungen aufeinanderfolgender Glieder einer homologen Reihe, deren Konzentrationen (ausgedrückt in g-Molen je Liter Lösung) sich untereinander wie $1:n:n^2:n^3 \cdots$ verhalten, sind isokapillar." Im Falle der Regel von TRAUBE ist n eine Zahl, die im allgemeinen zwischen 3 und 4 liegt[1]).

Es ist aber zu bemerken, daß die beiden hier dargelegten Regeln für die beiden Erscheinungen bei sehr verschiedenen Konzentrationen verifiziert werden. Diese sind in der Tat, wie man aus den Diagrammen der Abb. 2 und 5 ersehen kann, im Falle der Gefrierpunktserniedrigung bis zu zehnmal größer.

Nach Festlegung der erwähnten Gesetzmäßigkeit ist es, wofern der Wert des Verhältnisses zwischen den Konzentrationen, die dieselbe molare Gefrierpunktserniedrigung zweier aufeinanderfolgender Glieder geben, bekannt ist, innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen möglich, einen Koeffizienten zu finden, mit dem man aus der theoretischen die experimentelle Gefrierpunktserniedrigung, und umgekehrt, für die verschiedenen Glieder einer homologen Reihe berechnen (mit anderen Worten den Verlauf der Erscheinung voraussehen) kann.

Im Falle der Säuren, wo die Kurven einen regelmäßigeren und besser entwickelten Gang haben, habe ich einen solchen allgemeinen Koeffizienten berechnet, der ein Maß für die Abweichung von der theoretischen molaren Erniedrigung für die drei Säuren Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure ist.

Diesen Koeffizienten habe ich auf Grund folgender Überlegungen erhalten: Bei der Prüfung der Kurven der Abb. 2 bemerkt man, daß diese an verschiedenen, und zwar an den charakteristischsten Abschnitten an den Enden der betrachteten Erscheinung, nahezu geradlinig sind. Man kann daher annehmen, daß in diesen Abschnitten die Abweichung (Verminderung) der theoretischen molaren Erniedrigung (die gestrichelten Geraden in der Abbildung) der Konzentration proportional ist. Für jede Kurve wird daher die Abweichung (D) nach den oben erwähnten Überlegungen: $D = a \cdot C$ sein. Im speziellen Fall, für die Reihe der drei Säuren, ist der von mir berechnete Faktor $D = (C - 0{\cdot}35) \cdot 0{\cdot}036 \cdot n$, wo C die molare Konzentration bedeutet, während 0·35 ein Korrekturglied derselben bedeuten, das einen Mittelwert derjenigen molaren Konzentration darstellt, für die, wie aus der Kurve hervorgeht, die drei Säuren die theoretische Er-

[1]) Vgl. TRAUBE, Liebigs Ann. Chem. **265** (1891) 27. WERBER und STERNGLANZ, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 244, 252.

niedrigung geben, einen Punkt also, der als Ursprung der betrachteten Erscheinung (d. h. als Abweichung von der theoretischen Erniedrigung) betrachtet werden muß.

Das Glied 0·036, das dem Wert der Konstante a für Essigsäure entspricht, erhielt ich graphisch, indem ich es aus den Kurven, die sich auf die drei Säuren beziehen, ermittelte und in einer für die drei Säuren möglichst günstigen Weise korrigierte. Diese Glieder müssen, nach der oben entwickelten Regel, dreimal so groß für Propionsäure und neunmal so groß für Buttersäure sein. Der Faktor n trägt dem Rechnung und ist gleich 1 im Falle von Essigsäure, gleich 3 im Falle von Propionsäure und gleich 9 im Falle von Buttersäure. Mit diesem Faktor berechnete ich die Abweichung für jede Säure aus der theoretischen molekularen Erniedrigung auf Grund der folgenden Beziehung:

$$\left.\begin{array}{c}\text{Theoretische mol. Erniedrigung} = \text{experimentelle mol. Er-}\\ \text{niedrigung} + (C - 0{\cdot}35) \cdot 0{\cdot}036 \cdot n\,.\end{array}\right\} \quad (1)$$

Abb. 6 zeigt, wie die berechneten Werte (voll ausgezogene Linien) und die gefundenen (gestrichelte Linien) innerhalb der Konzentrationsgrenzen, die aus der Abbildung zu entnehmen sind, übereinstimmen.

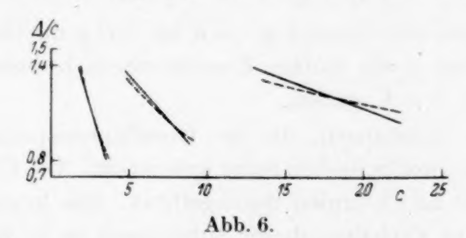


Abb. 6.

Im Falle man den Wert der Abweichung (D) nicht aus der molaren Erniedrigung, sondern aus der gesamten theoretischen Erniedrigung für die molare Konzentration C berechnen möchte, ergibt sich, da diese Erniedrigung durch die molare Erniedrigung · C gegeben ist, nach (1):

$$\begin{array}{c}\text{Theoretische mol. Erniedrigung} \cdot C = \text{experimentelle mol. Er-}\\ \text{niedrigung} \cdot C + [(C - 0{\cdot}35) \cdot 0{\cdot}036 \cdot n] \cdot C.\end{array}$$

Daher ist der zur thermometrisch abgelesenen Erniedrigung hinzuzufügende Wert, um die gesamte theoretische Erniedrigung zu erhalten, gegeben durch den Ausdruck $[(C - 0{\cdot}35) \cdot 0{\cdot}036 \cdot n] \cdot C$, was man auch so schreiben kann:

$$\left[n \cdot 0{\cdot}036 - \frac{0{\cdot}036 \cdot 0{\cdot}35 \cdot n}{C} \right] \cdot C^2.$$

Der in eckige Klammern gesetzte Wert ist nicht konstant, sondern ändert sich mit einer Änderung von C.

Aber mit wachsendem C (molare Konzentration) strebt das zweite Glied des Binoms danach, immer kleiner zu werden, und der Wert dieses Binoms wird daher, sichtlich konstant, dem Wert $n \cdot 0{\cdot}036$ zustreben.

Wenn man dann das in eckige Klammern gesetzte Glied mit a bezeichnet, erhält man: $a \cdot C^2$ und wenn man $1/v^2 = C^2$ setzt, nimmt das Korrekturglied, das zur experimentellen Erniedrigung hinzugefügt werden muß, um die theoretische Erniedrigung zu erhalten, die Form a/v^2 an, d. h. die Form des Korrekturgliedes der VAN DER WAALSschen Gleichung.

Deshalb kann, da das Glied b dieser Gleichung, in gewisser Hinsicht, berücksichtigt wird, wenn man die Konzentrationen in g-Mol je 1000 g Lösungsmittel rechnet, auch im Falle der hier untersuchten Substanzen, innerhalb bestimmter Konzentrationsgrenzen, folgende Gleichung in allgemeiner Form geschrieben werden:

$$(p + a/v^2) \cdot (v - b) = K.$$

Da in der Formel von RAOULT $p/c = K$ ist, wo p die thermometrische Erniedrigung und c die molare Konzentration bedeuten, kann man ihr die Form $p \cdot v = K$ geben.

Unter den Substanzen, die die Oberflächenspannung erhöhen, wurden auch die anorganischen Salze untersucht. Die Untersuchungen wurden bis jetzt an Chloriden durchgeführt. Das kryoskopische und oberflächenaktive Verhalten dieser Substanzen ist in den Kurven der Abb. 7 und 8 dargestellt.

Aus der Abb. 7 ersieht man, daß die Oberflächenspannung mit der Konzentration wächst; aus der Abb. 8, daß die molare Erniedrigung, für dieselben Substanzen wie in der Abb. 7, mit der Konzentration wächst. Man sieht auch, daß diejenigen Salze, die größere Steigerungen der Oberflächenspannung geben, im allgemeinen auch größere molare Gefrierpunktserniedrigungen aufweisen. Die Kurven der Abb. 7 und 8 zeigen auch, daß im allgemeinen der Effekt der beiden Erscheinungen mit der Zunahme der Wertigkeit des Salzes zunimmt, weshalb er für Salze 1:1 kleiner und für Salze 1:3 am größten ist.

Eine solche Wirkung auf beide Erscheinungen ist wahrscheinlich dem Kation zuzuschreiben, da es dasjenige ist, was sich in den untersuchten Salzen ändert, und zwar im besonderen seiner elektrischen

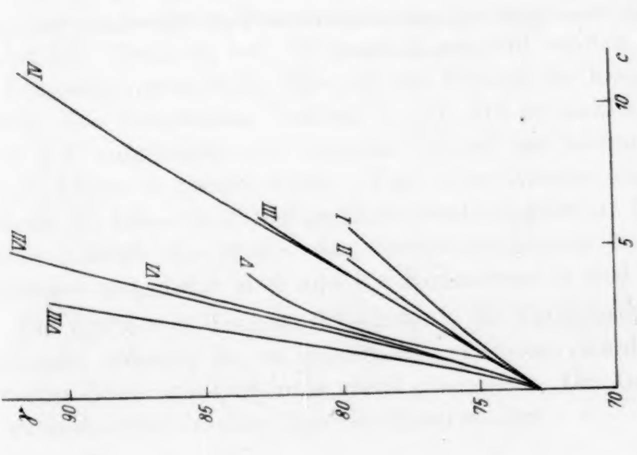


Abb. 7. I NH_4Cl. II KCl. III $NaCl$. IV $LiCl$. V $FeCl_3$. VI $MgCl_2$, $BaCl_2$. VII $CaCl_2$, $SrCl_2$. VIII $AlCl_3$.

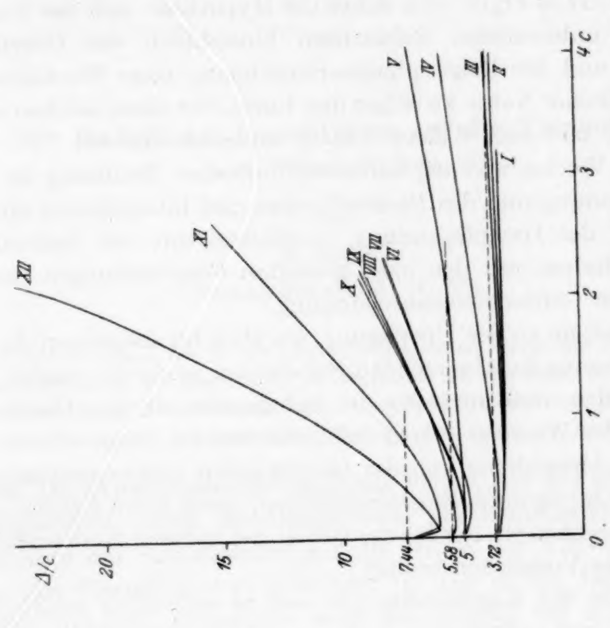


Abb. 8. I KCl. II NH_4Cl. III $NaCl$. IV $LiCl$. V $ZnCl_2$. VI $SrCl_2$. VII $CaCl_2$. VIII $CoCl_2$. IX $NiCl_2$. X $MgCl_2$. XI $FeCl_3$. XII $AlCl_3$.

Ladung. Und es ergibt sich daher die Hypothese, daß das Verhalten der eben untersuchten Substanzen hinsichtlich der Oberflächenspannung und der Gefrierpunktserniedrigung, einer Wechselwirkung elektrostatischer Natur zwischen den Ionen, vor allem solchen höherer Wertigkeit, und dem Wasser (Dipol) zuzuschreiben ist.

Diese Wechselwirkung wird natürlich eine Erhöhung der Oberflächenspannung und des Binnendruckes und infolgedessen eine Verminderung der Dampfspannung, verglichen mit der theoretischen, zur Folge haben, mit den oben gezeigten Folgewirkungen bezüglich der molaren Gefrierpunktserniedrigung.

In Analogie zu der Überlegung, die eben für diejenigen die Oberflächenspannung herabsetzenden Substanzen gemacht wurden, kann man schließen, daß auch für die Substanzen, die die Oberflächenspannung des Wassers — und infolgedessen den Binnendruck — erhöhen, die Abweichung von der theoretischen Gefrierpunktserniedrigung, unter bestimmten Einschränkungen, durch einen Faktor von der Form a/v^2 gegeben ist, der für das Gebiet der höheren Konzentrationen ein negatives Vorzeichen besitzt.

Im Falle der Kapillaraktivität war es schließlich möglich, eine Gesetzmäßigkeit aufzufinden, und zwar: „Äquivalente Lösungen von Chloriden sind (wenn die Konzentrationen in Grammäquivalenten je 1000 g Lösungsmittel ausgedrückt werden) sichtlich isokapillar.“

Palermo, Institut für allgemeine Chemie der Kgl. Universität.

5. Oktober 1940.

Der Einfluß der Konstitution auf die Viscosität von Flüssigkeiten.

Von

R. Linke.

(Eingegangen am 23. 12. 40.)

Es wird an Hand der in der Literatur bekannten Werte der Viscosität von Kohlenwasserstoffen der Einfluß der Konstitution auf die Höhe der Konstanten der Andrade-Sheppard-Gleichung $\log \eta = A + B/4{\cdot}57\,T$ diskutiert, und gefunden, daß eine Abhängigkeit der Konstanten von der Symmetrie zu bestehen scheint.

Die Andrade-Sheppard-Gleichung $\log \eta = A + B/4{\cdot}57\,T$ gibt uns die Möglichkeit, durch die Bestimmung der Konstanten A und B den Einfluß der Konstitution auf die Größe der Viscosität festzustellen (die Viscosität η in $\mathrm{gcm^{-1}sec^{-1}}$). Die in der Literatur vorliegenden Arbeiten diskutieren wohl den Einfluß der Konfiguration auf die Viscosität selbst, verzichten aber auf die Anwendung der Andrade-Sheppard-Gleichung[1]). Die Messungen erstrecken sich oft nur über ein geringes Temperaturintervall[2])[3]), so daß bei den aus den Ergebnissen gezogenen Folgerungen eine gewisse Unsicherheit vorhanden ist. Trotzdem soll der Versuch gemacht werden, an dem in der Literatur vorhandenen Material den Einfluß der Konstitution zu prüfen. Die Konstanten wurden in der Art gewonnen, daß $\log \eta$ gegen $1/T$ aufgetragen und die den Werten am besten genügende Gerade hindurch gelegt wurde. Von einer Auswertung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde abgesehen. Die folgende Tabelle enthält die Stoffe, den Temperaturbereich über den die Messungen ausgeführt sind und die Konstanten A und B.

Die Werte von Mikeska[4]) konnten in die Betrachtung nicht mit einbezogen werden, da sie an Stoffen gewonnen wurden, die der Andrade-Sheppard-Gleichung nicht gehorchen. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich in einer Assoziation zu suchen.

---

[1]) Landolt-Börnstein, Tabellen. [2]) Chavanne und van Risseghem, Bull. Soc. Chim. Belgique **31** (1922) 641. [3]) Maman, C. R. Acad. Sci. Paris **207** (1938) 1401. [4]) Mikeska, Ind. Engng. Chem. **28** (1936) 970.

Tabelle 1.

Stoff	Temp.-Intervall	$A + 5$	B
n-Pentan	0— 33	1·212	1540[1]
Isopentan	0— 30	1·239	1500[3]
n-Hexan	0— 64	1·204	1742[1]
2,3-Dimethylbutan	0— 30	1·085	2015[5]
2,2-Dimethylbutan	0— 30	1·100	1970[5]
3-Methylpentan	0— 30	1·285	1640[5]
2-Methylpentan	0— 30	1·340	1540[5]
2-Methylpentan	0— 55	1·169	1758[1]
n-Heptan	6— 92	1·130	1990[1]
2-Methylhexan	0— 88	1·177	1880[1]
2,2,3-Trimethylbutan	0— 30	1·129	2470[5]
n-Octan	0— 30	1·498	1680[6]
n-Octan	0—122	1·133	2145[1]
2,2,3-Trimethylpentan	0— 30	1·605	1580[6]
2,2,4-Trimethylpentan	0— 30	1·495	1650[6]
2,2,4-Trimethylpentan	0— 90	1·133	2100[7]
3-Äthylhexan	0— 30	1·425	1660[6]
4-Methylheptan	0— 30	1·430	1675[6]
2,3-Dimethylhexan	0— 30	1·434	1720[6]
2,2,3,3-Tetramethylbutan	0— 30	1·515	1735[6]
2,4-Dimethylhexan	0— 30	1·387	1745[6]
2-Methylheptan	0— 30	1·411	1750[6]
2,3-Methyläthylpentan	0— 30	1·370	1770[6]
2,3,4-Trimethylpentan	0— 30	1·359	1800[6]
2,2-Dimethylhexan	0— 30	1·450	1800[6]
3-Methylheptan	0— 30	1·306	1875[6]
2,5-Dimethylhexan	0— 30	1·302	1890[6]
n-Dekan	0—120	1·085	2535[2]
2,7-Dimethyloctan	25— 75	0·829	2840[4]
o-Xylol	0—100	1·227	2250[1]
m-Xylol	0—100	1·273	2050[1]
p-Xylol	0—100	1·262	2080[1]
1,2-Dimethylcyclohexan	0—100	1·040	2600[7]
1,3-Dimethylcyclohexan	0—100	1·143	2270[7]
1,4-Dimethylcyclohexan	0—100	1·080	2340[7]
1,3,5-Trimethylcyclohexan	20—100	1·165	2230[7]

[1]) THORPE und RODGER, Philos. Trans. Roy. Soc. London A **186** (1895) 397. [2]) BINGHAM und FORNWALT, J. Rheology **1** (1930) 372. [3]) TIMMERMANS und MARTIN, J. chem. Physics **25** (1928) 411. [4]) BINGHAM, WHITE, THOMAS und CALDWELL, Z. physik. Chem. **83** (1913) 641. [5]) CHAVANNE und VAN RISSEGHEM, Bull. Soc. chim. Belgique **31** (1922) 87. [6]) EVANS, J. Inst. Petrol. Techn. **24** (1938) 321. [7]) MAMAN, C. R. Acad. Sci. Paris **207** (1938) 1401.

Die weitaus meisten Isomeren hat MAMAN gemessen, der die Octane untersuchte. Wie aus einem Vergleich seiner für n-Octan und 2,2,4-Trimethylpentan gefundenen Werte mit denen von THORPE und RODGER bzw. EVANS zu ersehen ist, scheinen seine Messungen einen systematischen Fehler zu enthalten, da die B-Konstanten niedriger, die A-Konstanten dagegen höher liegen als die der Vergleichswerte. Andererseits ist die relative Übereinstimmung der Werte von MAMAN vorzüglich, so daß es gerechtfertigt erscheint, die Werte von MAMAN unter sich zu vergleichen. Sie werden der folgenden Diskussion zugrunde gelegt.

Die Betrachtung des Einflusses der Konstitution auf die Konstanten A und B wird vom Standpunkt der Symmetrie des Moleküls aus vorgenommen. Als bestimmende Eigenschaften scheinen sich zu ergeben: die Stellung der substituierenden Gruppe in der unverzweigten Kette, die relative Stellung der substituierenden Gruppen zueinander und die Art der Substitution an ein und demselben C-Atom der Kette. Die folgende Tabelle zeigt den Einfluß der Stellung der substituierenden Gruppe in der unverzweigten Kette auf die Höhe der A-Konstanten am Beispiel der Methylheptane.

Tabelle 2.

	$A+5$
2-Methylheptan	1·411
3-Methylheptan	1·306
4-Methylheptan	1·430

Das 4-Methylheptan hat den höchsten A-Wert der Methylheptane. Es ist in bezug auf die Liganden des substituierten C-Atoms der symmetrischste Körper der Reihe ($C_3H_7-\underset{CH_3}{CH}-C_3H_7$). In der folgenden Tabelle sind die Dimethylhexane angeführt, um an ihnen den Einfluß der Substitution an einem C-Atom der Kette zu untersuchen.

Tabelle 3.

	$A+5$
2,2-Dimethylhexan	1·450
2,3-Dimethylhexan	1·434
2,4-Dimethylhexan	1·387
2,5-Dimethylhexan	1·302

Hier hat das 2,2-Dimethylhexan den höchsten A-Wert. Der Grund hierfür scheint der zu sein, daß jedes C-Atom der Kette ent-

weder zwei CH_3-Gruppen oder zwei H-Atome trägt. Weiterhin zeigt die Tabelle, daß die relative Stellung der CH_3-Gruppen zueinander in der Weise von Einfluß auf die Höhe der A-Werte ist, daß mit zunehmender Entfernung der Substituenten voneinander die A-Konstanten fallen. Bei den Trimethylpentanen zeigt sich der gleiche Einfluß.

Tabelle 4.

	$A+5$
2, 2, 3-Trimethylpentan	1·605
2, 2, 4-Trimethylpentan	1·495
2, 3, 4-Trimethylpentan	1·359

Beim 2, 2, 3-Trimethylpentan scheinen sich mehrere Einflüsse zu verstärken, so daß ein recht hoher A-Wert resultiert.

Am zweiten C-Atom der Kohlenstoffkette stehen zwei CH_3-Gruppen, die, wie das Beispiel des 2, 2-Dimethylhexans zeigt, bewirken, daß der A-Wert nicht sehr unter den des n-Octans sinkt. Die dritte Methylgruppe ist diesen beiden benachbart und in der Kohlenstoffkette des Pentans symmetrisch substituiert. Besonders auffällig ist der starke Abfall des A-Wertes vom 2, 2, 4-Trimethylpentan zum 2, 3, 4-Trimethylpentan. Wie ein Vergleich der A-Konstanten von n-Octan und 2, 2, 3, 3-Tetramethylbutan zeigt, scheint die „symmetrische" Substitution der einzelnen C-Atome zu bewirken, daß die Werte fast gleich sind.

	$A+5$
n-Octan	1·498
2, 2, 3, 3-Tetramethylbutan	1·515

Bei den B-Konstanten scheint die relative Stellung der Substituenten wie bei den A-Konstanten einen Einfluß auf die Höhe des Wertes auszuüben, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 5.

	B
2, 2, 3-Trimethylpentan	1580
2, 2, 4-Trimethylpentan	1650
2, 2, 3, 3-Tetramethylbutan	1735
2, 2-Dimethylhexan	1800

Der hohe Wert des 2, 2-Dimethylhexans fällt bei der Einführung einer dritten Methylgruppe in das Molekül bei den Trimethylpentanen ab, wobei beim 2, 2, 3-Trimethylpentan noch die symmetrische Substitution am dritten C-Atom der Kette erniedrigend zu wirken scheint.

Durch die Aufhebung dieser Kettensymmetrie beim 2,2,3,3-Tetramethylbutan wird der *B*-Wert erhöht. Als weiterer Hinweis für den Einfluß der relativen Stellung der Methylgruppen auf die Höhe der *B*-Konstanten diene die folgende Tabelle, in der die Werte für die Dimethylhexane angegeben sind.

Tabelle 6.

	B
2,3-Dimethylhexan	1720
2,4-Dimethylhexan	1745
2,5-Dimethylhexan	1890

Auch hier zeigt sich das Ansteigen der *B*-Konstanten mit wachsender Entfernung der beiden Methylgruppen voneinander. Die *B*-Werte für die Methylheptane sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 7.

	B
2-Methylheptan	1750
3-Methylheptan	1875
4-Methylheptan	1675

Bei diesen Stoffen ist wieder der Einfluß der symmetrischen Substitution in der Kohlenstoffkette beim 4-Methylheptan zu erkennen. In diesem Zusammenhang sei auf das Verhalten des 3-Äthylhexans und des 2-Methyl-3-äthyl-pentans hingewiesen. Ersteres ist Diäthylpropylmethan, letzteres Diäthylisopropylmethan. Die Verzweigung der Propyl- zur Isopropylgruppe hat folgenden Einfluß auf die Konstanten:

	B	$A + 5$
3-Äthylhexan	1660	1·425
2-Methyl-3-Äthylpentan	1770	1·370

Auch hier scheinen sich Symmetrieeinflüsse geltend zu machen. Ein Vergleich der verschiedenen Dimethylverbindungen des Benzols und Cyclohexans zeigt, daß die *m*-Substitutionsprodukte den kleinsten *B*- und den größten *A*-Wert aufweisen. Die symmetrischen *p*-Verbindungen liegen zwischen den *o*- und *m*-Substanzen, aber näher an den *m*-Verbindungen. Das 1,3,5-Trimethylcyclohexan hat einen höheren *A*- und einen niedrigeren *B*-Wert als die Dimethylcyclohexane. Vielleicht ist auch hierin ein Einfluß der Symmetrie zu erblicken. Zu berücksichtigen ist allerdings hierbei, daß Angaben über

das Verhältnis von cis- zu trans-Form bei den Cyclohexanabkömmlingen fehlen.

Faßt man die Resultate der Arbeit zusammen, so ergibt sich Folgendes. Ein kleiner *B*-Wert, d. h. eine geringe Temperaturabhängigkeit der Viscosität, und ein großer *A*-Wert, das bedeutet eine hohe Absolutviscosität, resultiert bei der Einführung von CH_3-Gruppen in normale Grenzkohlenwasserstoffe, falls zwei Methylgruppen am zweiten *C*-Atom der Kette substituieren und eine dritte entweder am dritten *C*-Atom der Kette oder an dem mittleren *C*-Atom einer ungeradzahligen Kohlenstoffkette eintritt. Da die Resultate nur an den Isomeren des Octans gewonnen worden sind, können sie nicht als endgültig betrachtet werden.

München, Technische Hochschule, Institut für Chemische Technologie.

Über die Viscosität von binären Flüssigkeitsgemischen.

Von

R. Linke.

(Mit 6 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 23. 12. 40.)

Es werden die Viscositäten der sechs möglichen binären Gemische zwischen Benzol, Toluol, Chlorbenzol und Cyclohexan gemessen und nach der ANDRADE-SHEPPARD-Gleichung dargestellt. Es zeigt sich, daß die Logarithmen der Viscositäten sich bei den binären Gemischen zwischen Benzol, Toluol und Chlorbenzol als lineare Funktionen der Logarithmen der Viscositäten der reinen Stoffe darstellen lassen.

Die Viscositäten binärer Flüssigkeitsgemische sind vielfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen, die sich teils auf Messungen bei einer Temperatur beschränkten und teils an Systemen vorgenommen wurden, deren einer Bestandteil ein Assoziat war[1]). Es ist bislang noch nicht der Versuch gemacht worden, den Einfluß der Mischung auf die Höhe der Konstanten der ANDRADE-SHEPPARD-Gleichung zu untersuchen, $\log \eta = A + B/4{\cdot}57\,T$ (η gleich der Viscosität in $\mathrm{gcm^{-1}sec^{-1}}$). Da sich durch die ANDRADE-SHEPPARD-Gleichung nur solche Substanzen darstellen lassen, deren Molekülgröße sich in dem untersuchten Temperaturgebiet nicht merklich ändert, wurden die binären Gemische von Benzol, Toluol, Chlorbenzol und Cyclohexan untersucht. Benzol—Toluol, Benzol—Chlorbenzol, Toluol—Cyclohexan und Benzol—Cyclohexan bilden im Zustands-

Tabelle 1.

System	Lage des Eutektikums	Erstarrungstemperatur des Eutektikums
Benzol—Toluol	85 Mol-% Toluol	—103° C[2])
Benzol—Chlorbenzol	65 Mol-% C_6H_5Cl	— 62° C[3])
Benzol—Cyclohexan	etwa 32 Mol-% C_6H_{12}	—106° C[4])
Toluol—Cyclohexan	75 Mol-% C_6H_{12}	— 42° C[5])

[1]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen. [2]) SHIORUKU MITSOKURI und AKIRA NAKATSUCHI, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. **15** (1926) 45. [3]) LI KLEMM, W. KLEMM und G. SCHIEMENN, Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 379. [4]) MASCARELLI und PESTALOZZA, Rend. Lic. (5) **16**. II. (1907) 574. [5]) J. TIMMERMANS, Bull. Soc. chim. Belgique **37** (1928) 409.

diagramm Eutektika, so daß festgestellt werden kann, ob sich die Lage des Eutektikums im Verlauf der Konstanten der ANDRADE-SHEPPARD-Gleichung ausdrückt. Die Lage der Eutektika zeigt Tabelle 1.

Für die Systeme Cyclohexan—Chlorbenzol und Toluol—Chlorbenzol fehlen Angaben. Diese beiden Stoffpaare wurden untersucht, um einen Einblick in die Wirkung eines stark polaren Stoffes auf Cyclohexan bzw. in die Wechselwirkung zweier polarer Substanzen zu gewinnen.

Die Messungen wurden an Substanzen der Firma Kahlbaum vorgenommen. Sie wurden vor der Messung in einer dreifachen WIDMER-Kolonne destilliert und gingen innerhalb $^1/_2$° über. Die Konzentrationen der Mischungen wurden von 10 zu 10 Mol-% geändert und die Messungen der Viscosität in einem Bereich von 10° bis 50° C von 10° zu 10° vorgenommen. Als Meßinstrument diente ein HÖPPLER-Viscosimeter in Präzisionsausführung in Verbindung mit einem HÖPPLER-Thermostaten. In den folgenden Tabellen sind die gemessenen Werte enthalten, t = Temperatur in Celsiusgraden, η in Poise.

Tabelle 2.

Benzol—Chlorbenzol.

Die Überschriften geben Mol-% Chlorbenzol.

t	$\eta \cdot 10^2$
0%	
19·2	0·6963
19·96	0·6851
30·8	0·5989
40·0	0·5391
40·1	0·5324
49·7	0·4803
59·95	0·4374
60·1	0·4408
2·8%	
20·15	0·6845
40·0	0·5278
59·9	0·4300
7·3%	
19·8	0·6869
40·6	0·5223
59·9	0·4284
73·7	0·3992
14·3%	
20·0	0·6759
30·0	0·6027
40·1	0·5400
49·7	0·5005
68·8	0·4031
23·2%	
20·4	0·7110
40·1	0·5469
60	0·4432
31·8%	
20·5	0·7337
39·9	0·5743
60·0	0·4674
41·1%	
19·7	0·7610
40·0	0·5831
61·1	0·4774
73·6	0·4352
51·2%	
19·9	0·7588
40·2	0·5930
61·6	0·4825
73·3	0·4414
56·8%	
19·6	0·7679
40·6	0·5979
60·0	0·4892
74·1	0·4350
70·7%	
19·7	0·7862
40·1	0·6187
60·3	0·5074
74·1	0·4521
84·9%	
19·8	0·8110
40·6	0·6472
60·5	0·5248
74·2	0·4663
100%	
19·5	0·8501
20·3	0·8265
30·4	0·7430
39·6	0·6695
41·1	0·6430
49·2	0·6069
59·8	0·5398
60·2	0·5515
69·1	0·5092

Benzol — Toluol.

Die Überschriften geben Mol-% Toluol.

t	$\eta \cdot 10^2$	t	$\eta \cdot 10^2$	t	$\eta \cdot 10^2$	t	$\eta \cdot 10^2$
0%		27·2%		62·0%		83·0%	
12·9	0·7509	12·4	0·7402	12·6	0·7197	13·2	0·6949
21·2	0·6559	22·7	0·6379	21·8	0·6245	21·5	0·6216
31·7	0·5927	39·8	0·5187	32·4	0·5525	32·0	0·5517
39·8	0·5173	50·7	0·4627	40·3	0·5057	40·3	0·5068
49·6	0·4749			49·9	0·4581	49·7	0·4607
10·7%		38·6%		71·9%		100%	
12·8	0·7495	12·6	0·7256	12·3	0·7558	13·1	0·6747
22·5	0·6473	22·9	0·6282	24·2	0·6066	22·7	0·5984
32·4	0·5782	32·6	0·5579	32·2	0·5540	32·3	0·5375
39·7	0·5215	40·1	0·5100	39·9	0·5077	39·5	0·4982
50·6	0·4713	50·4	0·4641	49·4	0·4640	49·5	0·44998
20·2%		50·8%					
13·0	0·7486	12·6	0·7109				
21·6	0·6571	22·4	0·6234				
32·5	0·5700	32·2	0·5535				
39·8	0·5201	40·2	0·5064				
49·8	0·4648	50·6	0·4568				

Toluol — Chlorbenzol.

Die Überschriften geben Mol-% Chlorbenzol.

t	$\eta \cdot 10^2$	t	$\eta \cdot 10^2$	t	$\eta \cdot 10^2$	t	$\eta \cdot 10^2$	t	$\eta \cdot 10^2$
10%		20%		30%		40%		70%	
12·4	0·7266	12·9	0·7522	12·9	0·7791	12·3	0·8107	13·0	0·8893
21·7	0·6367	21·4	0·6717	21·6	0·6949	21·9	0·7214	21·4	0·7968
30·4	0·5816	31·0	0·6008	30·2	0·6272	30·6	0·6426	30·1	0·7203
40·1	0·5257	40·2	0·5458	39·9	0·5636	40·1	0·5837	40·5	0·6385
49·6	0·4780	49·7	0·4964	49·4	0·5132	50·0	0·5282	50·8	0·5735

Benzol — Cyclohexan.

Die Überschriften geben Mol-% Cyclohexan.

t	$\eta \cdot 10^2$	t	$\eta \cdot 10^2$	t	$\eta \cdot 10^2$	t	$\eta \cdot 10^2$	t	$\eta \cdot 10^2$
0%		20%		40%		60%		85%	
12·9	0·7509	13·9	0·7165	14·2	0·7367	13·0	0·8096	13·0	0·9771
21·2	0·6559	22·9	0·6310	20·0	0·6789	21·7	0·7104	21·4	0·8456
31·7	0·5927	33·2	0·5538	30·5	0·5874	31·4	0·61886	31·1	0·7288
39·8	0·5173	40·1	0·5122	39·5	0·5272	39·7	0·5535	41·0	0·6325
49·6	0·4749	50·8	0·4572	49·8	0·4739	49·4	0·5006	49·7	0·5670
10%		30%		50%		70%		100%	
14·3	0·7165	20·7	0·6581	13·7	0·7635	12·1	0·8769	13·5	1·1326
20·5	0·6528	30·6	0·5794	19·6	0·6962	21·2	0·7579	19·6	1·0122
39·0	0·5154	39·6	0·5184	30·4	0·6035	30·3	0·6645	30·6	0·8403
49·8	0·4571	50·8	0·4552	39·5	0·5397	42·6	0·5676	39·6	0·7277
				50·3	0·4785				

Toluol — Cyclohexan.

Die Überschriften geben Mol-% Cyclohexan.

t	$\eta \cdot 10^2$	t	$\eta \cdot 10^2$	t	$\eta \cdot 10^2$	t	$\eta \cdot 10^2$
10%		30%		50%		80%	
13·0	0·6766	13·0	0·6902	12·4	0·7603	12·7	0·9140
20·8	0·6126	21·3	0·6228	21·0	0·6762	23·0	0·7780
30·3	0·5477	30·3	0·5618	30·6	0·5991	30·3	0·7003
39·3	0·4994	39·3	0·5100	40·3	0·5412	39·8	0·6059
50·1	0·4496	50·8	0·4550	50·5	0·4842	49·6	0·5481
20%		40%		60%			
13·3	0·67602	12·4	0·7143	21·6	0·6922		
21·1	0·61226	21·6	0·6357	31·1	0·6143		
30·0	0·5546	30·8	0·5688	40·5	0·5482		
40·0	0·4976	40·0	0·5137	50·3	0·4938		
50·1	0·4525	50·8	0·4617				

Chlorbenzol — Cyclohexan.

Die Überschriften geben Mol-% Cyclohexan.

t	$\eta \cdot 10^2$	t	$\eta \cdot 10^2$	t	$\eta \cdot 10^2$	t	$\eta \cdot 10^2$
10%		30%		49·7%		70%	
12·6	0·9142	12·7	0·9199	13·0	0·9249	12·9	0·9766
24·0	0·7894	21·1	0·8152	20·5	0·8340	20·7	0·8665
30·3	0·7310	29·9	0·7380	30·8	0·7249	30·1	0·7564
39·5	0·6777	40·3	0·6518	39·6	0·6502	39·6	0·6660
		49·6	0·5910	49·4	0·5847	49·7	0·5926
20%		40%		60%		80%	
12·5	0·9097	13·0	0·9216	13·2	0·9430	11·9	1·0293
21·6	0·8056	21·4	0·8190	22·0	0·8189	21·7	0·8890
30·6	0·7191	30·7	0·7276	30·7	0·7319	30·1	0·7829
40·1	0·6448	39·8	0·6505	39·8	0·5637	40·6	0·6758
50·2	0·5817	49·6	0·5803	49·4	0·5850	49·7	0·6059

Aus den Werten der Viscositäten wurden die Konstanten der ANDRADE-SHEPPARD-Gleichung in der Weise gewonnen, daß $\log \eta$ gegen $1/T$ aufgetragen und die ihnen am besten genügende Gerade hindurch gelegt wurde. Den Verlauf der Konstanten A und B für die einzelnen Mischungen zeigen die folgenden Figuren ($A =$ ○, $B =$ ○).

Die Übereinstimmung der gemessenen Werte der inneren Reibung der reinen Stoffe mit den in der Literatur vorliegenden ist hinreichend, wie folgende Tabelle zeigt.

Trotz großer Sorgfalt bei der Reinigung des Viscosimeterfallrohres und mehrfacher Filtration der Substanzen vor dem Einfüllen gelang es nicht, das Verhalten des Benzols zu erklären, das bei gleichem

Tabelle 3.

Stoff	$B_{\text{Lit.}}$	$B_{\text{gef.}}$	$(A+5)_{\text{Lit.}}$	$(A+5)_{\text{gef.}}$
Cyclohexan	3120	3000	0·685	0·770
Chlorbenzol	2130	2030	1·324	1·385
Toluol	2160	2000	1·160	1·295
Benzol	2560	2240	0·912	1·165
—	—	2340	—	1·085
—	—	2460	—	0·995

Brechungsexponenten die verschiedenen Viscositäten ergab. Auch die vor und nach der Meßreihe bestimmten Brechungsindices erwiesen sich als identisch. $n_D^{20} = 1{\cdot}5020$ gegen 1·5019 der Literatur[1]).

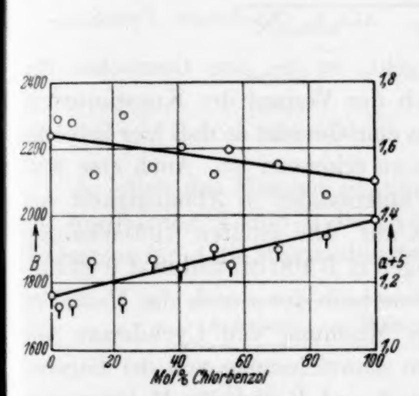


Abb. 1. Benzol—Chlorbenzol.

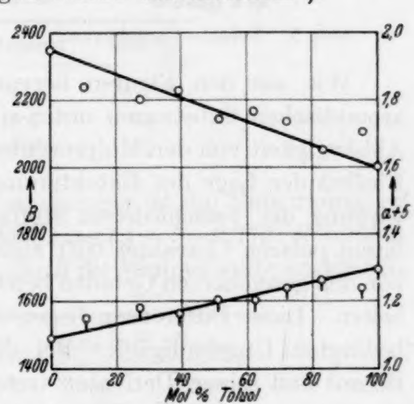


Abb. 2. Benzol—Toluol.

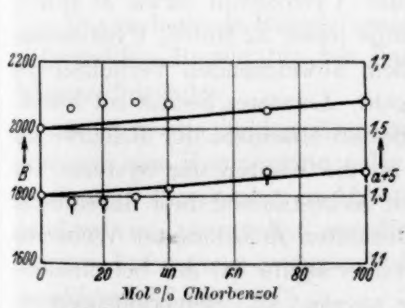


Abb. 3. Toluol—Chlorbenzol.

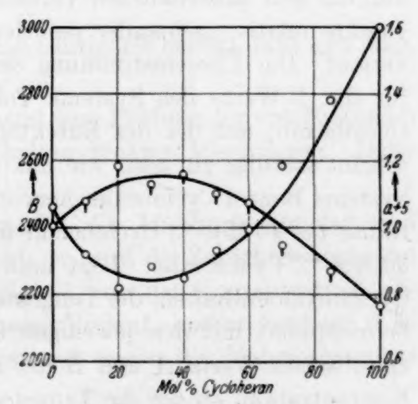


Abb. 4. Benzol—Cyclohexan.

1) LOWRY und ALLSOPP, Proc. Roy. Soc. London A 133 (1931) 26.

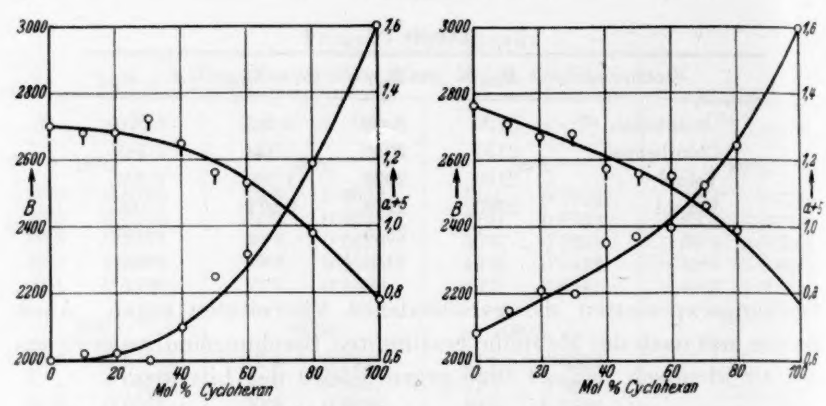


Abb. 5. Toluol—Cyclohexan. Abb. 6. Chlorbenzol—Cyclohexan.

Wie aus den Figuren hervorgeht, ist bei den Gemischen der aromatischen Substanzen unter sich der Verlauf der Konstanten in Abhängigkeit von den Molprozenten eine Gerade, so daß hier keinerlei Einfluß der Lage des Eutektikums zu erkennen ist. Auch eine Einwirkung der verschiedenen Stoffe aufeinander in Abhängigkeit von ihrem polaren Charakter tritt nicht auf. Die größten Abweichungen von den gezeichneten Geraden betragen in B 100 cal und in A 0·05 Einheiten. Diese Differenzen liegen innerhalb der durch die Meßfehler bedingten Ungenauigkeit. Bei der Mischung von Cyclohexan mit Benzol und seinen Derivaten treten Abweichungen von der linearen Funktion zwischen den Konstanten A und B und den Molprozenten auf, die weit außerhalb der Versuchsfehler liegen. Auch die Lage der Punkte relativ zueinander rechtfertigt den angenommenen Kurvenverlauf. Die Übereinstimmung der Lage des Minimums der Kurve für die B-Werte des Systems Toluol—Cyclohexan (etwa 35 Mol-% Cyclohexan) mit der des Eutektikums (etwa 32 Mol-% Cyclohexan) scheint zufällig zu sein, wie aus dem abweichenden Verhalten des Systems Benzol-Cyclohexan hervorgeht. Letzteres besitzt ein Eutektikum bei 75 Mol-% Cyclohexan und ein Minimum der B-Kurve bei 30 Mol-% Cyclohexan. Legt man an die Kurven der Systeme, die Cyclohexan enthalten, die Tangenten, so bestimmen diese durch ihren Schnittpunkt mit den jeweiligen Ordinaten in bekannter Weise die spezifischen Werte $\bar{A}$ und $\bar{B}$ der reinen Stoffe bei der betreffenden Konzentration, an der die Tangente angelegt ist. Bemerkenswert erscheint die Konstanz der $\bar{A}$- und $\bar{B}$-Werte über ein großes Intervall. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß der Mechanismus der Einwirkung

der Moleküle aufeinander in der Mischung bis zu einer verhältnismäßig scharf zu definierenden Konzentration gleichbleibt und dann recht schnell in einen anderen übergeht. Besonders auffällig ist dies beim System Toluol—Cyclohexan. Vielleicht besteht ein Zusammenhang zwischen der Höhe des Momentes des in Cyclohexan gelösten Stoffes und der Lage des Punktes, in dem sein $\bar{A}$- bzw. $\bar{B}$-Wert die Höhe des A- und B-Wertes der reinen Substanz erreicht. Die folgende Tabelle gibt dies Verhalten für die in Cyclohexan gelösten Substanzen wieder. Hierin bedeutet Mol-% den Punkt in Molprozent gelöster Substanz, in dem $\bar{A}$ bzw. $\bar{B}$ gleich A bzw. B des gelösten Stoffes werden.

Tabelle 4.

Substanz	Moment	Mol-%
Benzol	0	75–80
Toluol	0·4	65
Chlorbenzol	1·57	30

Je höher das Moment ist, um so geringer ist die Einwirkung auf die Konstanten A und B des Cyclohexans ($A+5=0{\cdot}770$, $B=3000$). Es werden für $\bar{A}$ die Maximalwerte, für $\bar{B}$ die Minimalwerte angegeben.

Substanz	Moment	$\bar{A}_{C_6H_{12}}+5$	$\bar{B}_{C_6H_{12}}$
Benzol	0	1·83	1250
Toluol	0·4	1·30	2000
Chlorbenzol	1·57	0·99	2660

Ob dieser Zusammenhang allgemeine Gültigkeit besitzt, läßt sich noch nicht übersehen.

Das vorliegende Material gestattet eine Prüfung der von Errera[1]) aufgestellten Regeln für das Verhalten binärer Mischungen. Diese besagen folgendes:

1. Falls die beiden Komponenten der Mischung unpolar sind oder nur eine Komponente polar ist, so wird die Zähigkeitskurve bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von der Konzentration, abgesehen vom eventuellen geradlinigen Verlauf, immer konkav, d. h. bei der Auftragung η gegen Molprozent gegen die Molprozentachse durchhängend sein.

---

[1]) Errera, Z. physik. Chem. (A) 140 (1929) 273.

2. Falls die Kurve bei gleicher Auftragung konvex ist, sind beide Komponenten polar.

Infolge der linearen Abhängigkeit der A- und B-Konstanten von den Molprozenten in den Mischungen zwischen den aromatischen Körpern, können die Konstanten einer jeden Mischung leicht berechnet werden. Dies sei am Beispiel des Systems Benzol—Toluol durchgeführt, wobei die Resultate der allgemeinen Rechnung auch für die anderen beiden Systeme gelten.

Als Ausgang diene die ANDRADE-SHEPPARD-Gleichung, in der die Indices 1 für Benzol, die Indices 2 für Toluol gesetzt werden. n bedeutet Molprozent Toluol. Für die beiden reinen Substanzen lauten die Gleichungen:

$$\log \eta_1 = A_1 + B_1/4{\cdot}57\,T \quad (A_1 = 0{\cdot}085 - 4;\ B_1 = 2350)$$
$$\log \eta_2 = A_2 + B_2/4{\cdot}57\,T \quad (A_2 = 0{\cdot}290 - 4;\ B_2 = 2000).$$

Da sich die Konstanten der Mischung nach den Kurven zu

$$A = A_1 + n(A_2 - A_1)$$
$$B = B_1 - n(B_1 - B_2)$$

berechnen, so ergibt sich für die Mischung

$$\log \eta = A_1 + n(A_2 - A_1) + \frac{B_1 - n(B_1 - B_2)}{4{\cdot}57\,T}.$$

Da $\log \eta_1 = A_1 + B_1/4{\cdot}57\,T$ ist, folgt

$$\log \eta = \log \eta_1 + n(A_2 - A_1) - n(B_1 - B_2)/4{\cdot}57\,T.$$

Hieraus ergibt sich für $T = (B_1 - B_2)/4{\cdot}57\,(A_2 - A_1)$ eine Konstanz von $\log \eta$ und damit von η über das gesamte Konzentrationsgebiet, da bei dieser Temperatur $\log \eta$ gleich $\log \eta_1$ wird. (Für Benzol—Toluol $T = 373°$.) Bei allen anderen Temperaturen resultieren konkave Kurven. Da diese Resultate für alle drei Gemische gelten, so ist das Verhalten des Systemes Chlorbenzol—Toluol dasselbe, obwohl hier zwei polare Substanzen miteinander gemischt sind, und eine konvexe Kurve resultieren sollte. Vielleicht liegt das Versagen der von ERRERA aufgestellten Regeln bei diesem letzten Beispiel an dem kleinen Moment des Toluols. Es ist aber leicht einzusehen, daß bei dem Gemisch Benzol—Cyclohexan die Kurvenform η gegen Molprozent von der Temperatur abhängen muß, da hier die Konstanten A und B nicht mehr eine lineare Funktion der Molprozente sind. Infolgedessen werden bei niedrigen Temperaturen ($T = 283°$) die η-Werte teilweise tiefer liegen als die der reinen Komponenten, jedoch bei hohen

Temperaturen ($T = 500°$) teilweise höher, so daß im ersten Fall die Kurve η gegen n konkav, im zweiten konvex ist. Die Rechnung bestätigt diese Überlegungen, so daß in diesem Falle die Regel von ERRERA versagt.

Von GANGULY und CHAKRABERTTY[1]) wurde zur Beschreibung des Verhaltens binärer Mischungen bei konstanter Temperatur folgende Gleichung benutzt:

$$\log A^{2/3} \cdot \eta/\eta_1 = k_1 n_2 + k_2,$$

hierin bedeutet η die Viscosität der Lösung, η_1 die Viscosität des Lösungsmittels, n_2 den Molenbruch des Gelösten, k_1 und k_2 Konstanten und A das nach der Gefrierpunktsmethode gefundene Molekulargewicht, dividiert durch das theoretische. Es ist also A ein Maß für die Assoziation. Merkwürdig ist in dieser Gleichung, daß die Viscosität des Gelösten nicht explizit in ihr auftritt. Zum Vergleich mit der in dieser Arbeit benutzten ANDRADE-SHEPPARD-Gleichung möge die Formel in folgender Weise umgeschrieben werden.

$$\log \eta = k_1 n_2 + k_2 - \log A^{2/3} + \log \eta_1.$$

Nach der ANDRADE-SHEPPARD-Gleichung ergibt sich $\log \eta$ bei linearem Verlauf der Konstanten A und B mit der Konzentration wie oben abgeleitet zu:

$$\log \eta = \log \eta_1 + n_2(A_2 - A_1) - n_2(B_1 - B_2)/4{\cdot}57\,T.$$

Da T konstant ist, folgt, wenn in K die n_2 enthaltenden Glieder zusammengefaßt werden:

$$\log \eta = \log \eta_1 + n_2 K.$$

Dies würde bedeuten, daß die beiden Gleichungen identisch werden, wenn $A = 1$ ist, also keine Änderung des Molekulargewichtes in der Lösung eintritt, und wenn $k_2 = 0$ ist. Ändert sich jedoch das Molekulargewicht beim Auflösen oder sind die Konstanten A und B der ANDRADE-SHEPPARD-Gleichung keine lineare Funktion der Konzentration, so ist ein Vergleich der beiden Gleichungen nicht mehr möglich. Da nun K gleich k_1 gesetzt werden kann, wenn diese Bedingungen erfüllt sind, gelingt eine Deutung von k_1. K bedeutet nach der obigen Gleichung:

$$n_2 K = n_2(A_2 - A_1) - n_2(B_1 - B_2)/4{\cdot}57\,T = -(1 - n_1)\log \eta_1 + n_2 \log \eta_2$$

$$K = \log \eta_2 - \log \eta_1.$$

---

[1]) GANGULY und CHAKRABERTTY, Z. allg. anorg. Ch. **231** (1936) 304.

Da unter den gemachten Voraussetzungen $K = k_1$ ist, so ergibt sich letzteres als die Differenz der Logarithmen der beiden reinen Substanzen. Andererseits geht aus den Gleichungen hervor, daß bei linearer Abhängigkeit von A und B von den Molprozenten sich die Viscosität der Mischung als

$$\log \eta = n_1 \log \eta_1 + n_2 \log \eta_2$$

darstellen läßt, wobei η_1 und η_2 die Viscositäten der reinen Substanzen bei der Temperatur T sind.

Herrn Prof. Dr. A. W. Schmidt danke ich für die Überlassung der Institutsmittel und Herrn Prof. Dr. G. Scheibe für das Höppler-Viscosimeter.

München, Technische Hochschule, Institut für Chemische Technologie.

Zur Lichtabsorption von Kobaltrhodanidlösungen.

2. Wasser—Nichtelektrolyten als Lösungsmittel.

Von

Á. v. Kiss und P. Csokán.

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 11. 11. 40.)

Es wurden die Extinktionskurven von $Co(SCN)_2$ im Wasser, in verschieden konzentrierten Wasser—Nichtelektrolyt-Gemischen, weiterhin in wasserfreien organischen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur zwischen 200 und 700 mμ aufgenommen. Die von der Temperatur unabhängige Extinktionskurve von $Co(ClO_4)_2$ diente als Bezugskurve.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Extinktionskurven von $Co(SCN)_2$ in verschiedenen organischen Lösungsmitteln wird verursacht durch die Bildung der Komplexe $Co(SCN)_2L_2$ bzw. $Co(SCN)_2L_4$ (L= Lösungsmittelmolekül). In Gegenwart von überschüssigen Rhodanionen allgemein entsteht der Komplex $Co(SCN)_4$. In organischen Lösungsmitteln hat man auch mit dem Komplex $Co(SCN)_4L_2$ zu rechnen. Beim Lösen des Komplexes $Co(SCN)_2Py_4$ (Py = Pyridin) in Chloroform, Aceton und Äthylalkohol entsteht wahrscheinlich der Komplex $Co(SCN)_2Py_2L_2$. Die Zusammensetzung der in Wasser—Nichtelektrolyt-Gemischen entstehenden Komplexe $Co(SCN)_x(H_2O)_y L_z$ konnte einstweilen nicht aufgeklärt werden.

Einleitung.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde gezeigt, daß die starke Konzentrationsabhängigkeit der Extinktionskurven von wässerigen $Co(SCN)_2$-Lösungen verursacht wird durch die Bildung von Rhodanatokomplexen. Bei Überschuß von Kobalt- bzw. von Rhodanidionen entsteht der Mono- bzw. der koordinativ gesättigte Komplex $CoSCN$ bzw. $Co(SCN)_4$. Die Anzahl der in der Koordinationszone gebundenen Wassermoleküle konnte nicht festgestellt werden.

Unlängst wurde darauf hingewiesen[2]), daß die Abhängigkeit der Extinktionskurven von $CoCl_2$ von organischen Lösungsmitteln zurückzuführen ist auf die Bildung der Komplexe $CoCl_2L_2$ bzw. $CoCl_2L_4$ (L = Lösungsmittelmolekül). In Gegenwart von überschüssigen Chlorionen entsteht der Komplex $CoCl_4$. In gewissen organischen Lösungsmitteln hat man aber mit dem Komplex $CoCl_4L_2$ zu rechnen. Um dieser Frage näher zu kommen, wurden die Extinktionskurven von

---

1) Á. v. Kiss und P. Csokán, Z. physik. Chem. (A) **186** (1940) 239.

2) Á. v. Kiss und M. Richter, Z. physik. Chem. (A) **187** (1940) 211.

$Co(SCN)_2$ in organischen Lösungsmitteln unter gleichen Versuchsbedingungen wie bei $CoCl_2$ ausgemessen. Von den Resultaten dieser Arbeit möchten wir im folgenden berichten. Die experimentelle Einrichtung und die Meßmethode betreffend verweisen wir auf frühere Arbeiten[1]). Um Wiederholungen zu vermeiden, werden die dort angegebenen Tatsachen als bekannt vorausgesetzt.

$Co(SCN)_2$ wurde aus $CoSO_4$ und $Ca(SCN)_2$ bereitet. Das Rohprodukt wurde mehrere Male umkristallisiert. Wasserfreies $Co(SCN)_2$ wurde nach HANTZSCH[2]) hergestellt. Die Konzentrationen der benutzten $Co(SCN)_2$-Lösungen wurden analytisch kontrolliert. Die benutzten organischen Lösungsmittel wurden nach WEIGERT[3]) gereinigt.

Besprechung der Versuchsdaten.

Die gemessenen, durch log ε und Wellenlänge im mμ definierten Absorptionskurven[4]) sind in den Abb. 1 bis 7 wiedergegeben. Bei der Besprechung der Versuchsdaten dient als Bezugskurve die Extinktionskurve von $Co(ClO_4)_2$-Lösungen. Diese wurde daher in allen Abbildungen punktiert eingezeichnet. In der Tabelle 1 sind die Bandenmaxima in mμ und die log ε-Werte an der Stelle der Maxima zusammengestellt.

Die Extinktionskurven von $Co(ClO_4)_2$, $Co(SCN)_2$ und $KSCN$ (Abb. 1, Kurven 1, 2 und 7) wurden aus früheren Arbeiten übernommen[5]).

Die Extinktionskurven von $Co(SCN)_2$ in verschiedenen organischen Lösungsmitteln wurden von den verschiedenen Forschern wiederholt gemessen[6]). Die Messungen der genannten Forscher sind indessen nicht genau genug oder beziehen sich auf ein enges Spektralgebiet; so mußten, um vergleichbare Resultate zu haben, alle Kurven neu aufgenommen werden.

---

[1]) Á. v. KISS und M. GERENDÁS, Z. physik. Chem. (A) **187** (1937) 117. Acta chem. mineral. physic. Univ. Segediensis **4** (1934—1935) 124, 272; **5** (1936 bis 1937) 153. [2]) A. HANTZSCH und F. SCHLEGEL, Z. anorg. allg. Chem. **159** (1927) 259. [3]) F. WEIGERT, Optische Methoden der Chemie. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1927. S. 212. [4]) Á. v. KISS und M. GERENDÁS, Z. physik. Chem. (A) **187** (1937) 117. [5]) Á. v. KISS und M. GERENDÁS, loc. cit. Á. v. KISS und P. CSOKÁN, loc. cit. [6]) C. H. WOLF, Z. analyt. Ch. **18** (1879) 38. H. W. VOGEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **12** (1879) 2314. A. ROSENHEIM und V. J. MEYER, Z. anorg. allg. Chem. **49** (1906) 31. A. HANTZSCH und Y. SHIBATA, Z. anorg. allg. Chem. **73** (1912) 312. A. HANTZSCH, Z. anorg. allg. Chem. **159** (1927) 293. H. DIRKING, Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937) 321.

Tabelle 1.

1.	—	600	—	—	515	—	—	—	275
	—	0·513	—	—	1·435	—	—	—	2·798
2.	—	—	—	—	513	—	—	—	—
	—	—	—	—	0·742	—	—	—	—
3.	—	—	—	—	516	—	—	—	278
	—	—	—	—	1·622	—	—	—	3·000
4.	—	—	—	—	520	—	—	—	278
	—	—	—	—	1·700	—	—	—	3·120
5.	—	625	—	—	516	—	—	—	277
	—	0·405	—	—	1·620	—	—	—	3·160
6.	—	620	—	—	528	—	—	—	283
	—	1·355	—	—	1·945	—	—	—	3·175
7.	720	600	570	532	510	—	475	—	280
	0·800—1	0·942	0·472	1·205	1·262	—	1·150	—	2·885
8.	716	616	570	534	510	—	480	—	287
	0·120	1·495	1·275	1·552	1·600	—	1·630	—	2·960
9.	—	600	570	536	520	500	480	—	291
	—	2·205	1·685	1·690	1·730	1·495	1·620	—	3·045
10.	637	620	570	538	524	505	480	—	295
	2·250	2·295	1·905	1·660	1·715	1·670	1·620	—	3·280
11.	720	618	570	—	—	506	488	—	287
	0·190	1·775	1·540	—	—	1·615	1·565	—	2·915
12.	730	620	576	—	—	507	488	—	307
	0·470	2·680	2·345	—	—	1·555	1·455	—	3·195
13.	—	622	577	—	—	507	488	—	312
	—	2·875	2·615	—	—	1·500	1·402	—	3·590
14.	—	623	580	—	—	507	489	—	314
	—	3·042	2·765	—	—	1·450	1·350	—	3·605
15.	—	620	580	—	518	—	490	—	305
	—	2·470	2·235	—	1·760	—	1·545	—	3·260
16.	—	610	570	—	516	—	490	—	310
	—	2·930	2·615	—	1·740	—	1·505	—	3·665
17.	—	608	570	—	—	508	490	—	314
	—	3·280	3·060	—	—	1·515	1·455	—	3·860
18.	—	606	570	—	—	504	490	—	316
	—	3·405	3·265	—	—	1·440	1·400	—	4·015
19.	—	613	—	—	516	—	—	—	—
	—	1·770	—	—	2·245	—	—	—	—
20.	640	602	570	—	513	—	470	—	—
	1·852	2·145	1·955	—	2·120	—	2·000	—	—
21.	648	612	568	534	—	—	472	—	—
	2·055	2·300	2·130	2·080	—	—	1·745	—	—
22.	—	612	560	—	—	—	478	—	—
	—	2·765	2·205	—	—	—	1·155	—	—
23.	—	620	580	—	—	500	—	—	314
	—	3·255	2·962	—	—	1·362	—	—	3·980
24.	—	624	585	—	—	—	495	—	316
	—	3·345	3·100	—	—	—	1·232	—	3·730
25.	—	623	580	530	—	500	—	—	315
	—	3·230	2·995	1·670	—	1·395	—	—	4·020
26.	658	604	569	—	—	—	490	—	—
	3·020	3·400	3·075	—	—	—	1·375	—	—
27.	700	620	581	539	514	—	—	—	300
	1·000	2·600	2·550	2·242	2·150	—	—	—	3·899
28.	—	—	570	—	—	—	493	—	—
	—	—	0·560	—	—	—	1·345	—	—

Tabelle 1 (Fortsetzung).

29.	630	612	566	—	—	—	495	—	—
	3·342	3·380	3·015	—	—	—	1·610	—	—
30.	—	622	561	520	—	—	472	—	310
	—	1·580	1·405	1·442	—	—	1·300	—	3·070
31.	630	596	560	—	—	—	420	350	255
	2·735	2·705	2·570	—	—	—	2·280	3·520	4·005
32.	630	—	574	—	—	—	—	—	—
	2·630	—	2·320	—	—	—	—	—	—
33.	—	620	600	—	—	—	495	315	252
	—	3·200	3·085	—	—	—	1·505	3·935	4·115

1. 0·20 mol. $Co(SCN)_2$ in H_2O; **2.** 0·50 mol. $Co(ClO_4)_2 +$ 3·0 mol. H_2O in CH_3OH; **3.** 0·25 mol. $Co(SCN)_2 +$ 2·0 mol. $CO(NH_2)_2$ in H_2O; **4.** 0·25 mol. $Co(SCN)_2 +$ 7·0 mol. $CO(NH_2)_2$ in H_2O; **5.** 0·25 mol. $Co(SCN)_2 +$ 5·0 mol. $C_3H_5(OH)_3$ in H_2O; **6.** 0·25 mol. $Co(SCN)_2 +$ 10·00 mol. $C_3H_5(OH)_3$ in H_2O; **7.** 0·25 mol. $Co(SCN)_2 +$ 5·0 mol. CH_3OH in H_2O; **8.** 0·25 mol. $Co(SCN)_2 +$ 10·0 mol. CH_3OH in H_2O; **9.** 0·25 mol. $Co(SCN)_2 +$ 15·0 mol. CH_3OH in H_2O; **10.** 0·25 mol. $Co(SCN)_2$ in CH_3OH; **11.** 0·25 mol. $Co(SCN)_2 +$ 5·0 mol. C_2H_5OH in H_2O; **12.** 0·25 mol. $Co(SCN)_2 +$ 10·0 mol. C_2H_5OH in H_2O; **13.** 0·25 mol. $Co(SCN)_2 +$ 15·0 mol. C_2H_5OH; **14.** 0·10 mol. $Co(SCN)_2$ in C_2H_5OH; **15.** 0·25 mol. $Co(SCN)_2 +$ 5·0 mol. C_3H_7OH in H_2O; **16.** 0·25 mol. $Co(SCN)_2 +$ 10·0 mol. C_3H_7OH in H_2O; **17.** 0·25 mol. $Co(SCN)_2$ $+$ 15·0 mol. C_3H_7OH in H_2O; **18.** 0·10 mol. $Co(SCN)_2$ in C_3H_7OH; **19.** 0·10 mol. $Co(SCN)_2 +$ 3·0 mol. CH_3COCH_3 in H_2O; **20.** 0·010 mol. $Co(SCN)_2 +$ 7·0 mol. CH_3COCH_3 in H_2O; **21.** 0·010 mol. $Co(SCN)_2 +$ 10·0 mol. CH_3COCH_3 in H_2O; **22.** 0·010 mol. $Co(SCN)_2$ in CH_3COCH_3; **23.** 0·10 mol. $Co(SCN)_2 +$ 5·70 mol. $KSCN$ in CH_3OH; **24.** 0·10 mol. $Co(SCN)_2 +$ 5·40 mol. $KSCN$ in C_2H_5OH; **25.** 0·010 mol. $Co(SCN)_2 +$ 0·20 mol. $KSCN$ in C_3H_7OH; **26.** 0·010 mol. $Co(SCN)_2 +$ 1·45 mol. $KSCN$ in CH_3COCH_3; **27.** 0·125 mol. $Co(SCN)_2 +$ 7·0 mol. $KSCN$ in H_2O; **28.** 0·010 mol. $Co(SCN)_2$ in C_5H_5N; **29.** 0·010 mol. $Co(SCN)_2$ in C_9H_7N; **30.** 0·010 mol. $CoPy_4(SCN)_2$ in C_2H_5OH; **31.** 0·0010 mol. $CoPy_4(SCN)_2$ in $CHCl_3$; **32.** 0·0010 mol. $CoPy_4(SCN)_2$ in CH_3COCH_3; **33.** 0·0010 mol. $CoPy_4(SCN)_2 +$ 0·125 mol. $KSCN$ in C_2H_5OH.

Eine schwache Wirkung üben Glycerin und Carbamid aus. Die Extinktionskurven (Abb. 1, Kurven 3 und 4 bzw. 5 und 6) bleiben ähnlich denen von wässerigen $Co(SCN)_2$-Lösungen (Abb. 1, Kurve 2). Die ε-Werte werden aber in dem ganzen Gebiete des Spektrums erhöht. Die Bande und der aufsteigende Ast im Ultraviolett werden nach langen Wellen verschoben. Die gemessenen Extinktionskurven weichen aber beträchtlich ab von der Bezugskurve (Abb. 1, Kurve 1). In 10·0 mol. Glycerin bekommt die breite Bande im Sichtbaren eine verwischte Struktur. In wasserfreiem Glycerin konnte die Extinktionskurve nicht aufgenommen werden.

Die Wirkung der einwertigen Alkohole wächst mit der Anzahl der Kohlenstoffatome[1]). Schon bei 5·0 mol. Alkoholkonzentration erhält man anders strukturierte Extinktionskurven als die der wässerigen $Co(SCN)_2$-Lösungen (Abb. 2, Kurve 4, Abb. 3 und 4, Kurve 3). Bei $CoCl_2$ entwickelt sich erst bei 15·0 mol. Alkoholkonzentration die Struktur der neuen Extinktionskurve. Dies weist auf die größere Stabilität der Rhodanatokomplexe hin. In der Gegend von 500 und

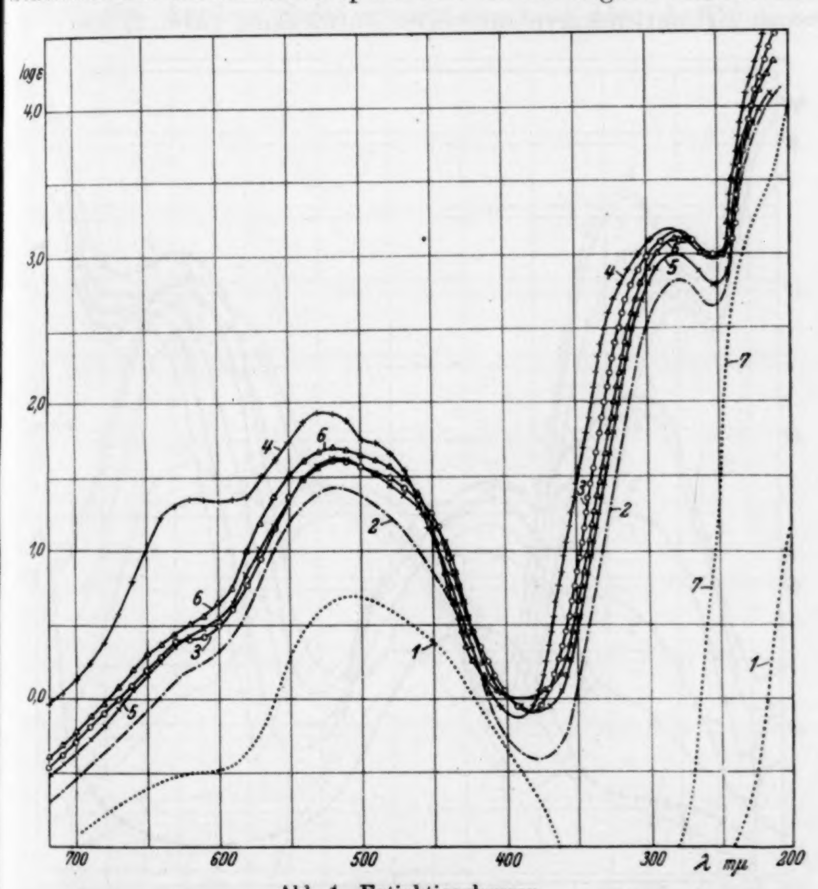


Abb. 1. Extinktionskurven.
1 $Co(ClO_4)_2$ in H_2O. *2* 0·20 mol. $Co(SCN)_2$ in H_2O. *3* 0·25 mol. $Co(SCN)_2$ + 5·0 mol. $C_3H_5(OH)_3$ in H_2O. *4* 0·25 mol. $Co(SCN)_2$ + 10·0 mol. $C_3H_5(OH)_3$ in H_2O. *5* 0·25 mol. $Co(SCN)_2$ + 2·0 mol. $CO(NH_2)_2$ in H_2O. *6* 0·25 mol. $Co(SCN)_2$ + 7·0 mol. $CO(NH_2)_2$ in H_2O. *7* 0·10 mol. $KSCN$ in H_2O.

[1]) Vgl. Á. v. Kiss und M. Richter, loc. cit.

600 mμ erscheinen zwei breite strukturierte Banden (Tabelle 1). Die Struktur der Kurven ändert sich stark mit der Alkoholkonzentration. Die Bande bei 600 mμ wird stark erhöht und die bei 500 mμ stark erniedrigt. Der aufsteigende Ast im Ultraviolett und die Bande bei 275 mμ werden nach langen Wellen verschoben (Abb. 2, Kurven 5 und 6, Abb. 3 und 4, Kurven 4 und 5, Tabelle 1). Wird wasserfreies $Co(SCN)_2$ in absoluten Alkoholen gelöst, so kommt die Struktur der neuen Extinktionskurve zur vollen Entwicklung (Abb. 2, Kurve 7,

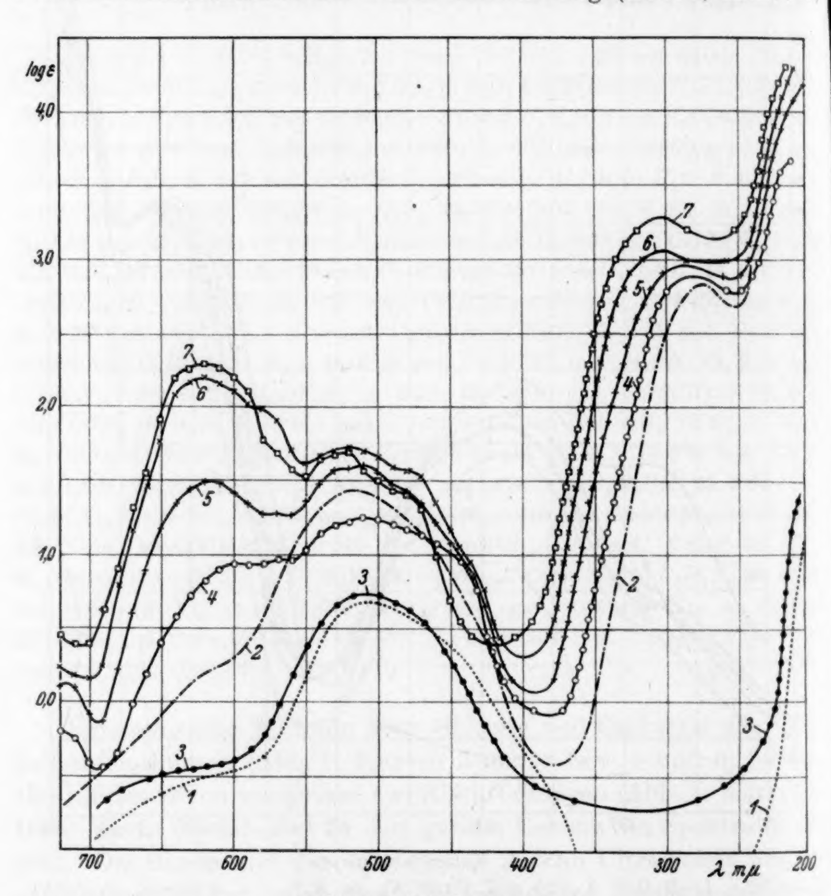


Abb. 2. Extinktionskurven.

1 $Co(ClO_4)_2$ in H_2O. *2* 0·20 mol. $Co(SCN)_2$ in H_2O. *3* 0·50 mol. $Co(ClO_4)_2$ + 3·0 mol. H_2O in CH_3OH. *4* 0·25 mol. $Co(SCN)_2$ + 5·0 mol. CH_3OH in H_2O. *5* 0·25 mol. $Co(SCN_2)$ + 10·0 mol. CH_3OH in H_2O. *6* 0·25 mol. $Co(SCN)_2$ + 15·0 mol. CH_3OH in H_2O. *7* 0·25 mol. $Co(SCN)_2$ in CH_3OH.

Abb. 3 und 4, Kurve 6). Die in absoluten Alkoholen erhaltenen Extinktionskurven weichen aber voneinander stark ab.

In Gegenwart von überschüssigen Rhodanionen in wasserfreien Alkoholen erhält man anders strukturierte Extinktionskurven (Abb. 6, Kurven 3 bis 5), als ohne Überschuß derselben unter gleichen Versuchsbedingungen (Abb. 2, Kurve 7, Abb. 3 und 4, Kurve 6). Die Bande bei 600 mμ wird stark erhöht, und die bei 500 verschwindet vollständig. An ihrer Stelle entsteht eine neue schwache Bande bei

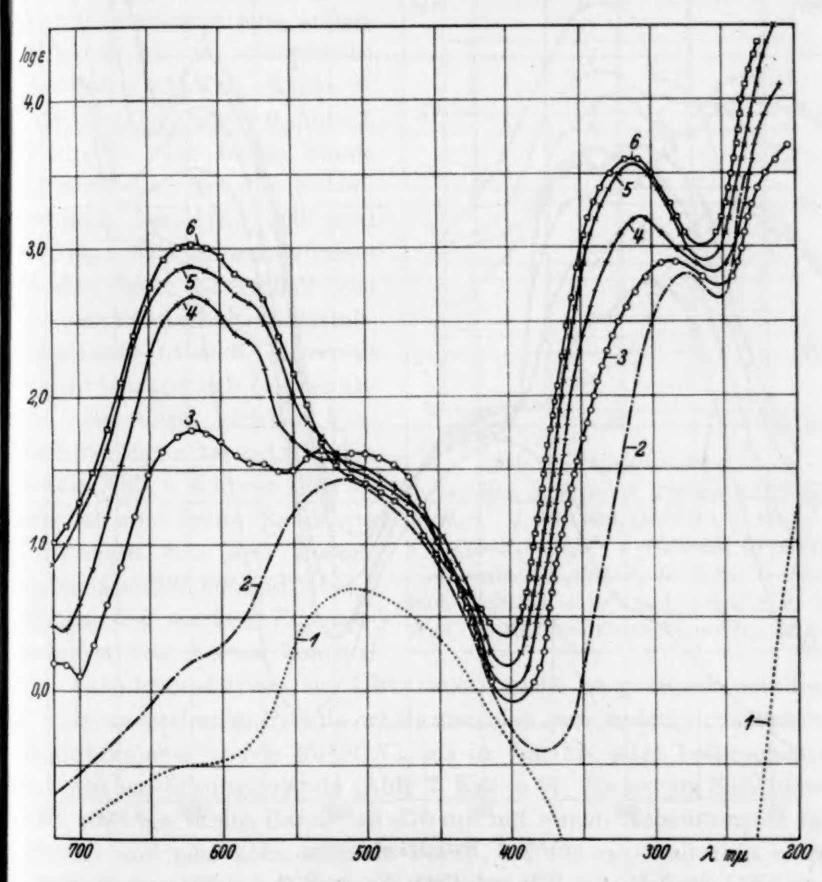


Abb. 3. Extinktionskurven.

1 $Co(ClO_4)_2$ in H_2O. *2* 0·20 mol. $Co(SCN)_2$ in H_2O. *3* 0·25 mol. $Co(SCN)_2$ + 5·0 mol. C_2H_5OH. *4* 0·25 mol. $Co(SCN)_2$ + 10·0 mol. C_2H_5OH in H_2O. *5* 0·25 mol. $Co(SCN)_2$ + 15·0 mol. C_2H_5OH in H_2O. *6* 0·16 mol. $Co(SCN)_2$ in C_2H_5OH.

490 mμ. Die Lage und Höhe der Bande bei 600 mμ ist etwas von dem Alkohol abhängig. Diese Kurven weichen aber beträchtlich von der ab, welche man in Wasser als Lösungsmittel beim Überschuß von Rhodanionen erhält (Abb. 6, Kurve 7). Bei $CoCl_2$ sind die in Wasser bzw. in wasserfreien Alkoholen beim Überschuß der Chlorionen erhaltenen Grenzkurven einander sehr ähnlich[1]). Die Aufklärung dieses verschiedenen Verhaltens bedarf noch weiterer Untersuchungen.

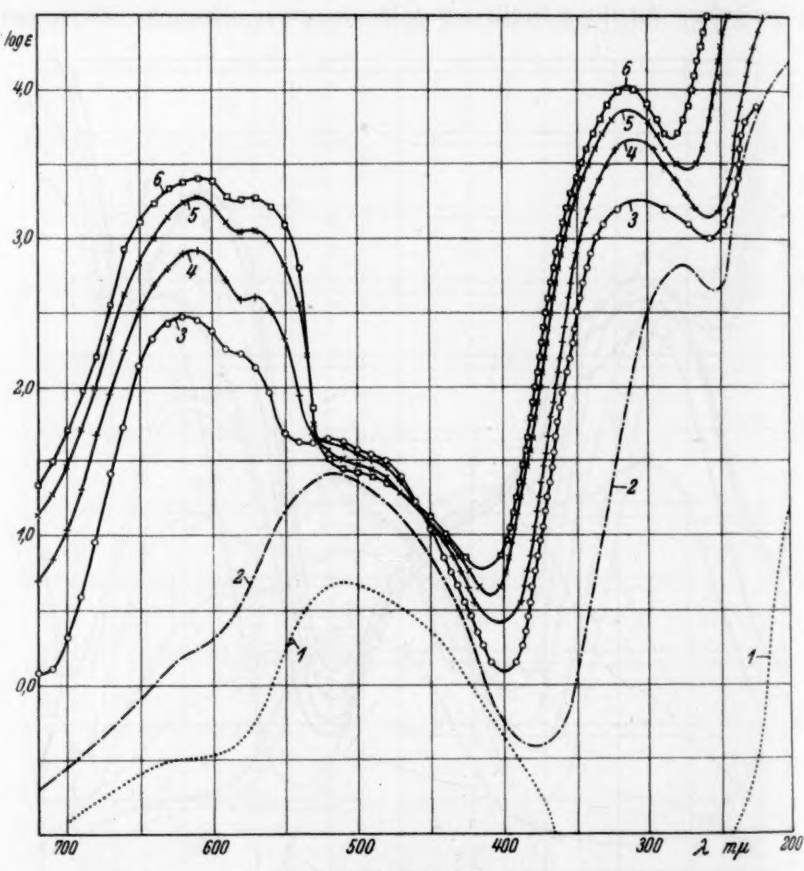


Abb. 4. Extinktionskurven.

1 $Co(ClO_4)_2$ in H_2O. *2* 0·20 mol. $Co(SCN)_2$ in H_2O. *3* 0·25 mol. $Co(SCN)_2$ + 5·0 mol. C_3H_7OH in H_2O. *4* 0·25 mol. $Co(SCN)_2$ + 10·0 mol. C_3H_7OH in H_2O. *5* 0·25 mol. $Co(SCN)_2$ + 15·0 mol. C_3H_7OH in H_2O. *6* 0·25 mol. $Co(SCN)_2$ in C_3H_7OH.

[1]) Á. v. Kiss und M. Richter, loc. cit.

Schon von 3·0 mol. Aceton[1]) wird die Extinktionskurve von $Co(SCN)_2$ stark geändert (Abb. 5, Kurve 3). Sie hat zwei breite Banden bei 516 und 613 mμ. Mit der Acetonkonzentration ändert sich die Struktur der Extinktionskurven (Abb. 5, Kurven 3 bis 5). Diese sind anders strukturiert, als die unter gleichen Versuchsbedingungen in Alkoholen erhaltenen (Abb. 2, Kurven 3 bis 6, Abb. 3 und 4, Kurven 4 und 5). Auch in wasserfreiem Aceton zeigt die Extinktionskurve eine andere Struktur als in wasserfreien Alkoholen (Abb. 5, Kurve 6, Abb. 3 und 4, Kurve 6, Abb. 2, Kurve 7). Die breite Bande im Sichtbaren hat ihre Nebenmaxima bei 478, 560 und 612 mμ. Die in wasserfreiem Aceton beim Überschuß von Rhodanionen erhaltene Extinktionskurve (Abb. 6, Kurve 6) weicht beträchtlich von der ab, die man unter gleichen Versuchsbedingungen in Alkoholen erhält (Abb. 6, Kurven 3 bis 5). Sie hat eine breite Bande im Sichtbaren mit drei Nebenmaxima bei 569, 604 und 658 mμ. Wegen der starken Eigenabsorption von Aceton konnten die Extinktionskurven im Ultraviolett nicht ausgemessen werden.

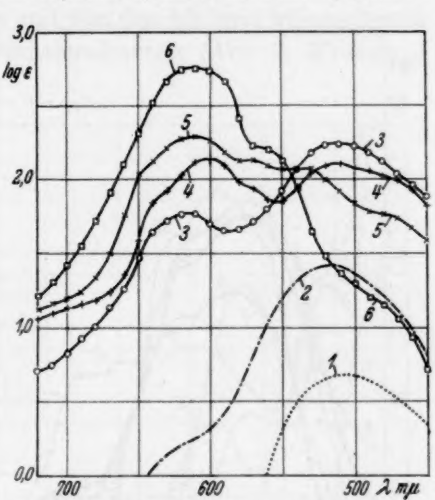


Abb. 5. Extinktionskurven.
1 $Co(ClO_4)_2$ in H_2O. *2* 0·20 mol. $Co(SCN)_2$ in H_2O. *3* 0·10 mol. $Co(SCN)_2$ + 3·0 mol. CH_3COCH_3 in H_2O. *4* 0·010 mol. $Co(SCN)_2$ + 7.0 mol. CH_3COCH_3 in H_2O. *5* 0·010 mol. $Co(SCN)_2$ + 10·0 mol. CH_3COCH_3 in H_2O. *6* 0·010 mol. $Co(SCN)_2$ in CH_3COCH_3.

In wasserfreiem Pyridin erhält man eine ganz anders strukturierte Extinktionskurve von $Co(SCN)_2$ als in den bis jetzt besprochenen organischen Lösungsmitteln (Abb. 7, Kurve 2). Sie hat im Sichtbaren eine niedrige breite Bande bei 570 mμ mit einem Nebenmaxima bei 570 mμ und eine hohe schmale Bande bei 493 mμ, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei 280 mμ. Wegen der Eigenabsorption von Pyridin konnte die Extinktionskurve unter 260 mμ nicht ausge-

[1]) Die Lichtabsorption der acetonischen Lösungen ändert sich, wahrscheinlich wegen der Polymerisierung des Acetons, stark mit der Zeit. Dieser Umstand erschwert die Aufnahme der Extinktionskurven.

messen werden. In Wasser — Pyridin-Gemischen als Lösungsmittel erhält man die gleiche Extinktionskurve, was auf die große Stabilität des pyridinhaltigen Komplexes hinweist. $CoCl_2$ verhält sich ganz anders in Wasser — Pyridin-Gemischen[1]).

Wasserfreies $Co(SCN)_2$ gelöst in wasserfreiem Chinolin gibt wieder eine anders strukturierte Extinktionskurve (Abb. 7, Kurve 4) als die

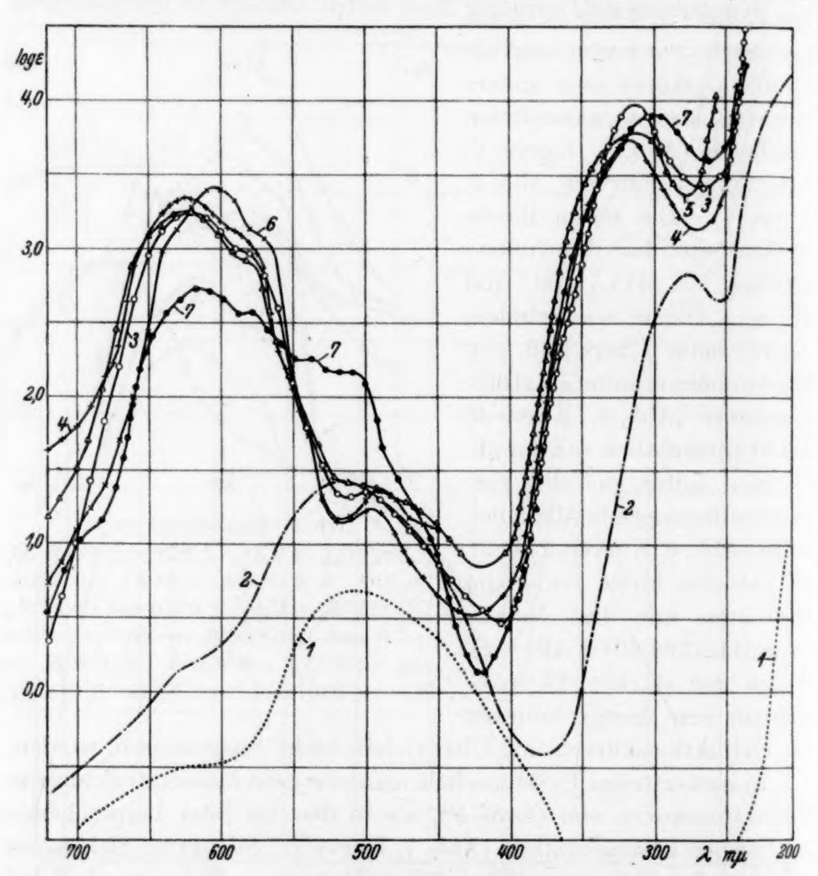


Abb. 6. Extinktionskurven.

1 $Co(ClO_4)_2$ in H_2O. *2* 0·20 mol. $Co(SCN)_2$ in H_2O. *3* 0·10 mol. $Co(SCN)_2$ + 5·70 mol. *KSCN* in CH_3OH. *4* 0·10 mol. $Co(SCN)_2$ + 5·40 mol. *KSCN* in C_2H_5OH. *5* 0·10 mol. $Co(SCN)_2$ + 0·20 mol. *KSCN* in C_3H_7OH. *6* 0·10 mol. $Co(SCN)_2$ + 1·45 mol. *KSCN* in CH_3COCH_3. *7* 0·125 mol. $Co(SCN)_2$ + 7·0 mol. *KSCN* in H_2O.

---

1) Á. v. Kiss und M. Richter, loc. cit.

pyridinische Lösung. Die breite hohe Bande im Sichtbaren hat ihre Teilbanden bei 566, 612 und 630 mμ. Eine schmale Bande liegt bei 495 mμ. Wegen der Unlöslichkeit von *KSCN* in Pyridin und Chinolin konnte in diesen Lösungsmitteln kein Rhodanionenüberschuß benutzt werden.

$Co(SCN)_2Py_4$ gelöst in wasserfreiem C_2H_5OH, $CHCl_3$ und CH_3COCH_3 gibt drei verschiedene und von den bis jetzt besprochenen Kurven stark abweichende Extinktionskurven (Abb. 7, Kurven 5 bis 7, Tabelle 1).

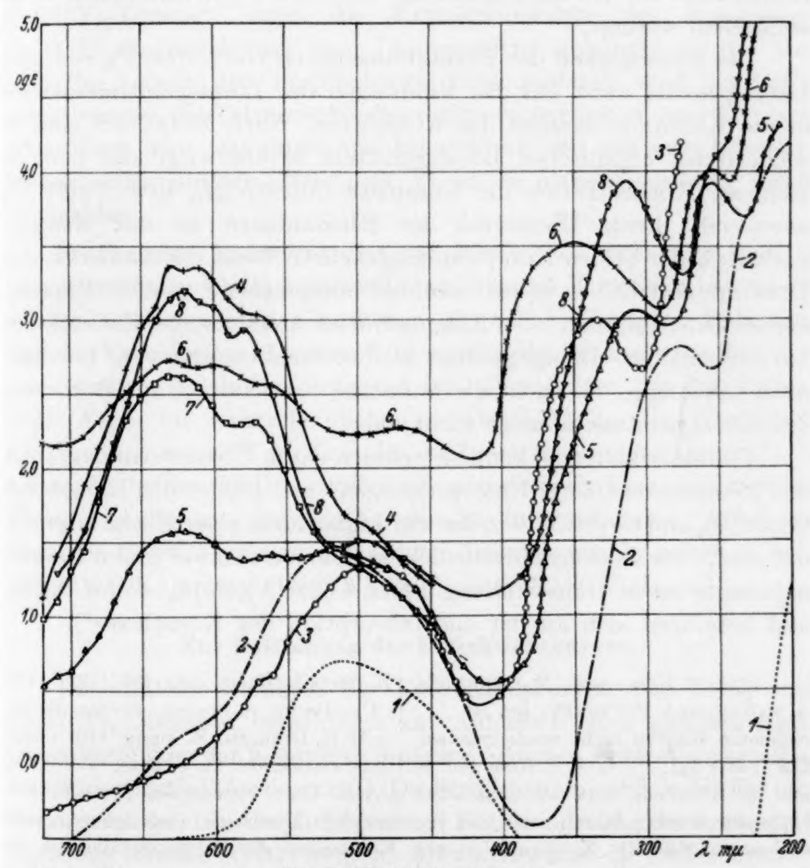


Abb. 7. Extinktionskurven.

1 $Co(ClO_4)_2$ in H_2O. *2* 0·20 mol. $Co(SCN)_2$ in H_2O. *3* 0·010 mol. $Co(SCN)_2$ in C_5H_5N. *4* 0·010 mol. $Co(SCN)_2$ in C_9H_7N. *5* 0.010 mol. $Co(SCN)_2Py_4$ in C_2H_5OH. *6* 0·001 mol. $Co(SCN)_2Py_4$ in $CHCl_3$. *7* 0·001 mol. $Co(SCN)_2Py_4$ in CH_3COCH_3. *8* 0·001 mol. $Co(SCN)_2Py_4$ + 0·125 mol. *KSCN* in C_2H_5OH.

Zur Konstitution der Komplexe.

Die Bezugskurve (Abb. 1, Kurve 1) bzw. die in konzentrierten $KSCN$-Lösungen gemessene Extinktionskurve (Abb. 6, Kurve 7) gehören den Komplexen $Co(H_2O)_6$ bzw. $Co(SCN)_4$ zu[1]). Aus diesen Extinktionskurven können weder die in wässerigen Rhodanidlösungen noch die in Wasser—Nichtelektrolyt-Gemischen erhaltenen Absorptionskurven aufgebaut werden[2]). Dies spricht für das Bestehen von Komplexen mit anderer Zusammensetzung als die zwei erwähnten. Die Zusammensetzung derselben kann einstweilen nicht angegeben werden.

Die Abhängigkeit der Extinktionskurven von $Co(SCN)_2$ von dem Lösungsmittel weist auf das Eindringen der Lösungsmittelmoleküle in die Koordinationszone des Komplexes. Nach Dirking[3]) sind in wasserfreien organischen Lösungsmitteln in überwiegender bzw. in kleinerer Konzentration die Komplexe $Co(SCN)_2L_2$ bzw. $Co(SCN)_4$ anwesend. Beim Überschuß der Rhodanionen ist das Mengenverhältnis der beiden Komplexe umgekehrt. Wenn die Annahme von Dirking zutrifft, so sollte man bei entsprechend großen Rhodanionenkonzentrationen vom Lösungsmittel unabhängige Extinktionskurven erhalten. Demgegenüber ist ihre Struktur also vom Lösungsmittel abhängig. So reicht die Annahme von Dirking zur Erklärung des Lösungsmitteleinflusses nicht aus.

Um ihn erklären zu können, nehmen wir in Übereinstimmung mit den Resultaten früherer Untersuchungen[4]) an, daß bei den Komplexen $Co(SCN)_4$ und $Co(SCN)_2Py_2$ die vier Liganden in einer Ebene angeordnet sind. Die Lösungsmittelmoleküle nehmen an zwei leeren Koordinationsstellen in trans-Stellung Platz, $Co(SCN)_2Py_2L_2$, $Co(SCN)_4L_2$, und beteiligen sich an der Lichtabsorption des Komplexes[5]).

[1]) Á. v. Kiss und M. Gerendás, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 117. Á. v. Kiss und P. Csokán, loc. cit. [2]) Um Raum zu sparen, werden die berechneten Kurven nicht wiedergegeben. [3]) H. Dirking, Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937) 321. [4]) Á. v. Kiss und M. Richter, loc. cit. Á. v. Kiss, P. Csokán und M. Richter, Acta chem. mineral. physic. Univ. Segediensis **7** (1929) 119. [5]) In den letzten Jahren sind von verschiedenen Forschern ausgedehnte Untersuchungen über die Konfiguration von Komplexen der Schwermetalle mit der Koordinationszahl Vier angestellt worden. Dabei hat sich herausgestellt, daß fast stets die plane Anordnung vorliegt und die tetraedrische Konfiguration zu den Ausnahmen gehört. Die Versuche von Pfeiffer und Mitarbeitern (J. prakt. Chem. **150** (1928) 274) bei bi- und tricyclischen inneren Komplexen weisen ebenfalls auf eine plane Anordnung der Liganden. So ist unsere Annahme berechtigt.

Bei $CoCl_2$ sind die in wasserfreien organischen Lösungsmitteln beim Überschuß der Chlorionen erhaltenen Extinktionskurven sowohl einander wie auch der in konzentrierter Salzsäure erhaltenen sehr ähnlich. Stärkere Unterschiede sind nur in pyridinischen und chinolinischen Lösungen zu beobachten. Bei $Co(SCN)_2$ sind die in wasserfreien Alkoholen beim Überschuß von Rhodanionen aufgenommenen Extinktionskurven einander ähnlich, weichen aber etwas von der acetonischen Lösung ab und sind ganz anders strukturiert als die unter gleichen Versuchsbedingungen erhaltene der wässerigen $Co(SCN)_2$-Lösung. Auch die Extinktionskurve des Komplexes $Co(SCN)_2Py_4$ ist stärker vom Lösungsmittel abhängig als die von $CoCl_2Py_4$. Nach den besprochenen Versuchsdaten wird bei $CoCl_4$ normalerweise die Tetraederkonfiguration vorherrschen, und die plane Anordnung wird erst durch die Einwirkung von gewissen Lösungsmitteln sich ausbilden. Bei $Co(SCN)_4$ ist die plane Anordnung wahrscheinlicher.

In Wasser—Nichtelektrolyt-Gemischen, wo zwei verschiedene Lösungsmittelmoleküle anwesend sind, können Komplexe mit wechselnder Zusammensetzung entstehen: $Co(SCN)_x(H_2O)_yL_z$. Einfacher sind die Verhältnisse in reinen Lösungsmitteln, wo nur eine Art von Lösungsmittelmolekülen anwesend ist. Hier halten wir die Formel $Co(SCN)_2L_4$ für wahrscheinlicher als $Co(SCN)_2L_2$. Im Überschuß von Rhodanionen wird der Komplex die Zusammensetzung $Co(SCN)_4L_2$ haben. In beiden Fällen werden die vier gleichen Liganden in einer Ebene und die zwei anderen in trans-Stellung gebunden. Wird der Komplex $Co(SCN)_2Py_4$ in organischen Lösungsmitteln gelöst, so entstehen die Komplexe $Co(SCN)_2Py_2L_2$ und $Co(SCN)_2L_4$.

Zur Entstehung der Extinktionskurven.

Die ähnliche Struktur der Extinktionskurven von $CoCl_2$- und $Co(SCN)_2$-Lösungen berechtigen zur Annahme einer gleichen Elektronenverteilung der Komplexe und eines gleichen Entstehungsmechanismus der Extinktionskurven[1]). Die Strukturunterschiede der Extinktionskurven können durch Lagen und Höhenänderung der korrespondierenden Banden erklärt werden. Aber weder über die Elektronenverteilung noch über den Entstehungsmechanismus können wir Bestimmtes aussagen. So sehen wir von der Besprechung dieser Fragen ab. Nur

[1]) Vgl. Á. v. Kiss und M. Richter, loc. cit.

soviel ist evident, daß in der Lichtabsorption neben den äußersten Elektronen des Zentralions und der Liganden auch die koordinativen Bindungselektronen eine wichtige Rolle spielen werden. Auch die Abhängigkeit der Extinktionskurven von der Zusammensetzung der Komplexe kann nicht dadurch erklärt werden, daß die Liganden die Anregungsenergie bzw. die Übergangswahrscheinlichkeit verschiedener Weise ändern. Welche Banden der gemessenen Extinktionskurven den einzelnen Übergängen der genannten Elektronen entsprechen werden, können wir einstweilen nicht sagen. Diese Frage möchten wir erst nach Sammeln eines reicheren Versuchsmaterials ausführlicher besprechen.

Die Rhodanatokomplexe werden wahrscheinlich den normalen Komplexen[1]) zugehören, bei welchen nach magnetischen Untersuchungen eher eine elektrostatische bzw. eine Ion-Dipol- als eine koordinative Bindung vorhanden ist. Die Lichtabsorption spricht wieder dafür, daß die genannten Bindungsarten mit wachsender Rhodanionenkonzentration in die koordinative Bindung übergehen. Solche Übergangstypen der koordinativen Bindungen lassen sich durch magnetische Messungen kaum, wohl aber durch die Bestimmung der Elektronendichten nachweisen. Optisch machen sie sich durch Banden von kleinerer Intensität bemerkbar.

[1]) W. Biltz, Z. anorg. allg. Chem. **83** (1913) 191; **164** (1927) 245.

Szeged (Ungarn), Institut für allg. und anorg. Chemie der Universität.

September 1940.

Lichtabsorption und Konstitution der Chlorophyllderivate. III[1]).

Absorption der Dioxykörper.

Von

F. Pruckner.

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 21. 12. 40.)

Die Spektra der Dioxykörper aus verschiedenen Porphyrinen zeigen, daß alle diese Substanzen dem Chlorinsystem angehören. Sie bilden eine Art Übergangsstufe vom Chlorin zum Porphyrin, stehen aber dem Chlorin näher. Die Existenz von zwei verschiedenen Typen dieser Dioxykörper führt zu der Frage, ob es sich hier um eine Stellungsisomerie der beiden *OH*-Gruppen handelt. Am Beispiel jener Dioxykörper, die aus analytischen Chlorinen hergestellt wurden und ein im ganzen gegen das Chlorin nach Blau, gegen das Porphyrin nach Rot verschobenes Spektrum haben, wird gezeigt, wie durch ein Schema der Frequenzabstände die Banden des Chlorins denen des Porphyrins zugeordnet werden können. Dabei kommt es vor, daß unter Umständen einzelne Banden scheinbar verschwinden, in Wahrheit aber nur durch ihre geringe Intensität der Messung entgehen. Demnach ist in diesen Fällen die Anzahl der Einzelbanden bei Chlorinen und Porphyrinen die gleiche, das Porphyrinspektrum ist ein nach niedrigeren Frequenzen hin verschobenes Chlorinspektrum mit veränderter und durchweg verminderter Intensität der Einzelbanden. Auf Veränderungen im Molekül sprechen von den sieben Teilbanden die drei langwelligen gemeinsam und einheitlich an, die folgenden können sowohl zusammen „gekoppelt“, als auch einzeln Intensitätsänderungen erleiden. Die Spektra der Kupferkomplexsalze sowie der salzsauren Lösungen bestätigen gleichfalls die Stellung der Dioxykörper zwischen Chlorin und Porphyrin.

In der letzten Mitteilung haben wir an einigen Beispielen gezeigt, wie sich die Absorptionsbanden der Chlorine in verschiedenen Lösungsmitteln verhalten. Der bei den Porphyrinen nur geringfügige Lösungsmitteleinfluß erwies sich bei den Chlorinen als weit größer und gleicht, wie wir nun im folgenden zeigen werden, bereits den Veränderungen, die durch manche Substituenten hervorgerufen werden. Damit ergibt sich eine Art von kontinuierlichem Übergang zwischen der Wirkung des Lösungsmittels und solchen Substitutionen, die offenbar am Gesamtsystem und seinen Doppelbindungen noch keine einschneidenden Veränderungen bewirken. Besonders deutlich läßt sich diese Erscheinung am Ätiochlorin zeigen, das nur mit

[1]) 2. Mitteilung: Z. physik. Chem. (A) **187** (1940) 257.

Methyl- und Äthylgruppen substituiert ist, die an sich auf das Spektrum von geringem Einfluß sind. (Etwas völlig anderes stellt das unsubstituierte Porphin[1]) dar.) Es hat im sichtbaren Spektralbereich sieben Banden, die besonders scharf ausgeprägt bei Lösungen in Hexan erscheinen. Löst man es in Dioxan, so wird im Vergleich zum Hexan die Lage der Maxima nur wenig (2 bis 4 mμ) nach Blau verschoben. Die Intensität der Banden dagegen ändert sich wesentlich, die Rotbande sinkt um 25%, die Blaubande um etwa 13% ab, wobei sie eine Aufspaltung erleidet. Die übrigen dazwischenliegenden Banden werden etwas erhöht[2]). Einen Schritt weiter in dieser Richtung bedeutet die Substitution von zwei Wasserstoffatomen durch *OH*-Gruppen (Abb. 1). Auch hierbei bleibt die Lage der Maxima nahezu erhalten, die Rotbande nimmt wiederum um 18% ab, die anderen um geringfügige Beträge. Vergleicht man nun die Absorptionskurven des Ätiochlorin I und die des von H. Fischer und H. Eckoldt[3]) durch Oxydation des Ätioporphyrins mit Osmiumtetroxyd hergestellten Dioxykörper aus Ätiochlorin I, so kann kein Zweifel mehr bestehen, daß dieses „Dioxy-ätiochlorin" ein **Chlorin** ist, wie dies auch H. Fischer und H. Eckoldt annehmen. Hierzu möchte ich indessen noch eine Einschränkung anbringen. Aus den Spektren ergibt sich zwingend nur der Schluß: Wenn das Ätiochlorin ein Chlorin

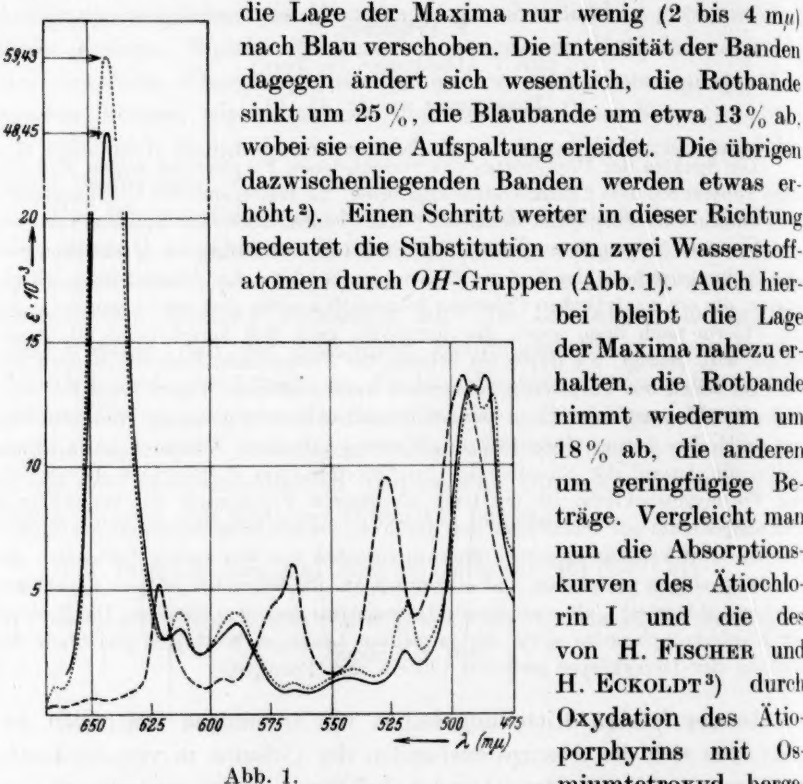


Abb. 1.

——— Dioxykörper aus Ätiochlorin I
······ Ätiochlorin I
– – – – Ätioporphyrin I
} in Dioxan.

[1]) A. Stern und H. Wenderlein, Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 405.
[2]) Vgl. II. Mitteilung, Abb. 5, S. 266. [3]) H. Fischer und H. Eckoldt, Liebigs Ann. Chem. **544** (1940) 138.

ist, dann auch das Dioxy-ätiochlorin. Greift man zurück auf frühere Arbeiten von A. STERN[1]), so ist dort ein ähnlicher Dioxykörper als Porphyrin erklärt mit der Begründung, daß die Bandenabstände für ein Porphyrin sprechen. Noch früher aber wurden alle Abkömmlinge des Porphins mit hoher Rotbande von H. FISCHER[2]) als Chlorine bezeichnet. Ehe wir nun die Argumente für diese beiden Anschauungen erörtern, sei vielleicht der Begriff „Chlorin" noch genauer festgelegt. Definiert man die Chlorine so, daß sie Körper darstellen eines Systems, das sich vom Porphinsystem lediglich durch ein Mehr von zwei Wasserstoffatomen, also durch Aufspaltung einer Doppelbindung, unterscheidet, so sind diese Dioxykörper unbedingt als Chlorine anzusehen. Denn das Ätiochlorin, ein synthetisch dargestelltes Chlorin, zeigt mit dem Dioxy-ätiochlorin, abgesehen vom Einfluß der *OH*-Gruppen, im ganzen Aufbau der Spektra größte Ähnlichkeit. Von diesem Ätiochlorin aber wissen wir lediglich, daß es gegenüber dem Ätioporphyrin zwei Wasserstoffatome mehr besitzt; wo diese sind, darüber läßt sich keine Aussage machen, da die Argumente, die bei den „natürlichen" Chlorinen für eine Hydrierung an 7, 8-Stellung sprechen, oder überhaupt für Hydrierung an einem der vier Pyrrolkerne, bei dem synthetischen Körper wegfallen; das gleiche gilt aber auch für den Dioxykörper. Stellen wir uns also auf den Standpunkt, daß „Chlorine" definiert sind durch Hydrierung an zwei β-Stellungen eines dieser vier Kerne oder, um den Begriff noch enger zu fassen, durch Hydrierung an 7, 8-Stellung, so könnte man die durch Oxydation aus Porphyrinen erhaltenen Dioxykörper nicht von vornherein als „Chlorine" bezeichnen. Mir erscheint jedoch der erstere Standpunkt als der zweckmäßigere und so treten hier unter Umständen, wie neben den Chlorinen die Iso-chlorine, auch entsprechend neben den Dioxy-chlorinen die Dioxykörper vom Typ des Dioxy-ätiochlorins der Abb. 1 als Dioxy-isochlorine auf. Dann aber läßt sich die oben aufgestellte Behauptung umkehren in dem Sinne: Wenn das Dioxy-ätiochlorin ein Isochlorin ist, dann ist auch das synthetische Ätiochlorin I ein Isochlorin. Das Interesse an den Dioxykörpern wird damit erweitert und verknüpft mit der nächsten Frage: Sind alle bisher hergestellten synthetischen Chlorine als Isochlorine anzusehen bzw. welche davon und wann entstehen auf diesem Weg den natürlichen analoge Chlorine? Zunächst aber sei noch einiges

[1]) A. STERN und ML. DEŽELIĆ, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 281.

[2]) H. FISCHER, B. WALACH und P. HALBIG, Liebigs Ann. Chem. **452** (1929) 274.

Material über die bisher vorliegenden Dioxy-chlorine hier zusammengestellt.

Wie aus Abb. 1 deutlich ersichtlich, stimmen Ätiochlorin I und der daraus erhaltene Dioxykörper in Anzahl, Lage und Gestalt der Banden völlig überein. Selbst die Aufspaltung der Bande VII ist bei beiden Körpern, wenn auch mit wechselnder Intensität der Teilbanden, vorhanden. Der Unterschied beider Körper erscheint also vorwiegend in der weit labileren Intensität der einzelnen Banden. Wesentlich verschieden von diesen beiden Substanzen, nicht nur in der Intensität der Banden, ist das Spektrum des Ätioporphyrin I. Von gleichen Frequenzabständen, wie solche von A. Stern[1]) für das Dioxy-mesoporphyrin und das ihm entsprechende Mesoporphyrin festgestellt wurden, kann hier kaum die Rede sein. Auch dann nicht, wenn man sich um diese Frequenzabstände zu retten entschließen würde, in einem Fall, wo das Chlorin sieben Banden, das Porphyrin dagegen im gleichen Intervall nur deren fünf aufweist, einige Banden mit der Intensität 0 zu zählen. Daß dies ein mögliches Verfahren und gelegentlich auch nötiges Verfahren ist, wird im Weiteren (S. 48) noch gezeigt werden. Es erweist sich vor allem dann als zweckmäßig wenn, wie sich zeigen wird, durch starke Erhöhung einer Einzelbande eine ihr benachbarte schwächere mit dieser so verwächst, daß sie entweder nur andeutungsweise oder sogar überhaupt nicht mehr meßbar erscheint. Im Falle des Ätioporphyrin I aber würde ein solches Verfahren auch nicht zum Ziel führen, eine direkte Zuordnung der Banden des Porphyrins zu denen der Chlorine ist kaum möglich. (Die Frequenzabstände sind beim Dioxy-ätiochlorin: 74, 66, 66, 79, 81, 96 $cm^{-1} \cdot 10$; beim Ätioporphyrin I, wenn man als erste langwellige Bande die ganz schwache bei 650 $m\mu$ annimmt: 72, 70, 86, 127, 123 $cm^{-1} \cdot 10$; vgl. S. 47ff.). So können wir die Abb. 1 als Typ eines Extremfalles nehmen, bei dem die Spektra von Chlorin und Dioxy-chlorin sich nur in den relativen Intensitäten unterscheiden, wobei besonders stark die Bande VI anspricht und das zugrundeliegende Porphyrin ein davon stark abweichendes Spektrum hat.

Ein ganz anderes Bild wieder finden wir bei Betrachtung der Dioxykörper, die durch Oxydation der Chlorine erhalten wurden[2]). Die Absorption zweier dieser Substanzen, Dioxy-chlorin e_6 und Dioxy-

[1]) A. Stern und Ml. Deželić, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 281.
[2]) H. Fischer und W. Lautsch, Liebigs Ann. Chem. **528** (1937) 217.

chlorin p_6, wurden bereits von A. STERN und ML. DEŽELIĆ[1]) beschrieben. Da die Möglichkeit bestand, daß das besondere Verhalten der Spektra dieser zwei Körper bei der Oxydation durch die Vinylgruppe in 2-Stellung bedingt sein könnte, haben wir auch noch das Dioxy-meso-chlorin e_6 (Dioxy-1,3,5,8-tetramethyl-2,4-diäthyl-chlorin-6-carbonsäure-7-propionsäure-dimethylester) gemessen. Abb. 2 stellt dieses zusammen mit dem zugrundeliegenden Chlorin und Porphyrin und dem Chlorin e_6 dar. Hier ist der Unterschied zwischen Chlorinen und Porphyrin scheinbar noch stärker ausgeprägt als in Abb. 1. Gegenüber dem nicht oxydierten Chlorin ist auch hier, wie bei den von A. STERN und ML. DEŽELIĆ gemessenen Substanzen, die Bande IV wesentlich erhöht und gleichzeitig das Spektrum des Dioxykörpers gleichmäßig für sämtliche Banden nach Rot verschoben. Die typische Erhöhung der einen Bande, die schon bei visueller Betrachtung der Lösung im Spektroskop den Eindruck eines „Dioxytyps" bewirkt, teilt dieses Chlorin mit den Dioxy-chlorinen e_6 und p_6. Aber eine

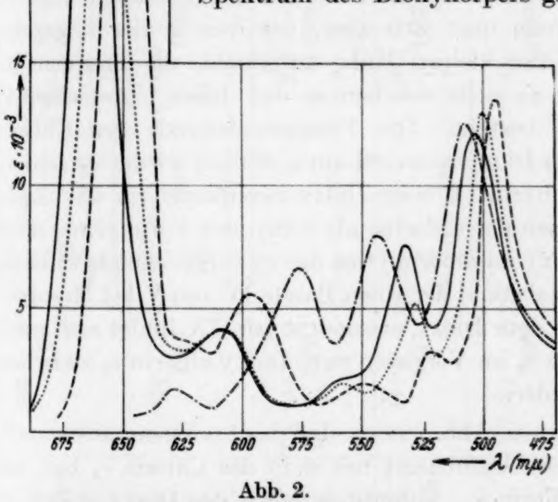


Abb. 2.

——— Dioxy-meso-chlorin-e_6-trimethylester
– – – – Meso-chlorin-e_6-trimethylester[2])
· · · · · · Chlorin-e_6-trimethylester[3])
–·–·– Chloroporphyrin-e_6-trimethylester[4])
} in Dioxan.

[1]) STERN und DEŽELIĆ, loc. cit., S. 277. Das dort noch angeführte Dioxy-pseudochlorin p_6 ist ebenso wie das Pseudochlorin p_6 selbst (vgl. F. PRUCKNER, Z. physik. Chem. (A) 187 (1940) 260) zu streichen und ebenso alle daran anknüpfenden Folgerungen.
[2]) Nach A. STERN und H. WENDERLEIN, Z. physik. Chem. (A) 174 (1935) 332.
[3]) Nach STERN und WENDERLEIN, Z. physik. Chem. (A) 174 (1935) 98.
[4]) Nach A. STERN und H. MOLVIG, Z. physik. Chem. (A) 178 (1937) 162.

solche Erhöhung der vorletzten Bande im Sichtbaren weist auch das Dioxy-ätiochlorin auf, nur daß sie dort dank der auch sonst anderen Form aller drei Kurven nicht so sehr auffällt. Von A. STERN und ML. DEŽELIĆ[1]) wird nun betont, daß bei diesen Dioxy-chlorinen die Frequenzabstände der Porphyrine nicht mehr zu finden sind, während ein von H. FISCHER, B. WALACH und P. HALBIG[2]) durch Oxydation von Mesoporphyrin IX mit Wasserstoffperoxyd hergestellter Dioxykörper als Porphyrin angesprochen wird mit der Begründung, hier würden augenscheinlich die gleichen Bandenabstände vorliegen wie beim Mesoporphyrin IX. Die hohe Rotbande, die auch dieser Dioxykörper aufweist, wird von A. STERN und ML. DEŽELIĆ als nur zufällige Ähnlichkeit mit den Chlorinen und als unwesentlich angesehen. Die Frequenzabstände der Porphyrine und zugehörigen Chlorine werden indessen nicht angegeben, noch auch das Spektrum des Chloroporphyrin e_6, das den anderen, nach ihrer Ansicht richtigen Dioxy-chlorinen entspricht. Dieser Eindruck kann nun aus den abgebildeten Kurven leicht entstehen. Wenn man sich aber, wie dies in der folgenden Tabelle 1 geschieht, der kleinen Mühe unterzieht, die Frequenzabstände auszurechnen, so stellt sich heraus, daß dieser Unterschied in Wahrheit gar nicht besteht. Die Frequenzabstände des Chloroporphyrin e_6 sind beim Dioxy-meso-chlorin e_6 ähnlich wieder zu finden, wie die des Mesoporphyrin IX beim Dioxy-mesoporphyrin IX. Zwar gleichen sie mehr denen der Chlorine als denen der Porphyrine, doch fehlt im Falle des Dioxy-mesoporphyrins das zu vergleichende Chlorin. Der größere Frequenzabstand der einen Bande IV von V bei Mesoporphyrin IX gegenüber dem Dioxy-mesoporphyrin IX findet sich auch beim Chloroporphyrin e_6 im Vergleich zum Dioxy-chlorin e_6 zwischen Bande V und VI wieder.

Bemerkenswert ist an Abb. 2 noch, daß das Spektrum des Dioxy-meso-chlorin e_6 größere Ähnlichkeit mit dem des Chlorin e_6 hat, als mit dem des Meso-chlorin e_6. Allerdings sehen das Dioxy-chlorin e_6 und die ihm verwandten Dioxykörper wesentlich anders aus, als Dioxy-mesoporphyrin IX, Dioxy-ätioporphyrin I und ähnliche, aber die Chlorine selbst sowie die zugehörigen Porphyrine weisen auch eine andere Absorptionskurve auf. Schließlich tragen ja diese Körper in 6-Stellung eine Carboxylgruppe, und überdies sind diese

---

[1]) loc. cit., S. 281. [2]) H. FISCHER, B. WALACH und P. HALBIG, Liebigs Ann. Chem. **452** (1929) 268.

Substanz	I		II		III		IV		V		VI
Meso-chlorin-e_6-trimethylester	*650* *5·485* 1538	67	*623* *0·370* 1605	70	*597* *0·553* 1675	146	*549* *0·198* 1821	94	*522* *0·333* 1915	101	*496* *1·369* 2016
		← 137 →									
		← 478 →									
Dioxy-meso-chlorin-e_6-trimethylester	*672* *4·459* 1488	96	[*631* *0·320*] 1584	58	*609* *0·418* 1642	146	*559* *0·235* 1788	91	*532* *6·770* 1879	112	*502* *1·220* 1991
		← 154 →									
		← 503 →									
Chloroporphyrin e_6	[~ *688* [2]) 1453]		— —		*629* *0·140* 1589	147	*576* *0·673* 1736	105	*543* *0·809* 1841	135	*506* *1·263* 1976
		← 135 →									
		← 523 →									
Dioxy-chlorin-e_6-trimethylester	*672·5* *4·906* 1487		— —		*616* *0·409* 1623	143	*559* *0·210* 1766	99	*536* *1·000* 1865	104	*504* *1·200* 1972
		← 136 →									
		← 485 →									
Chlorin-e_6-trimethylester	*664* *5·325* 1506		— —		*610* *0·409* 1639	149	*559* *0·200* 1788	102	*529* *0·521* 1890	109	*500* *1·320* 1999
		← 133 →									
		← 493 →									
Dioxy-mesoporphyrin IX	*640* *3·451* 1562	72	*612* *0·269* 1634	78	*584* *0·543* 1712	133	*542* *1·093* 1845	139	*504* *1·015* 1984	73	[*486* *0·637*] 2057
		← 422 →									
Mesoporphyrin-IX-dimethylester	*620* *0·541* 1612	71	*594* *0·133* 1683	80	*567* *0·659* 1763	130	*528* *0·982* 1893	123	*496* *1·424* 2016		
		← 404 →									

[1]) Die Tabelle enthält die Frequenzen der Einzelbanden und deren Differenzen in $cm^{-1} \cdot 10$. Die kursiv geschriebenen Zahlen geben die Wellenlängen in $m\mu$ und Extinktionskoeffizienten (vgl. Tabelle 3) $\varepsilon \cdot 10^{-4}$ an. [2]) Geschätzt.

Chlorine aus den a n a l y t i s c h e n Chlorinen hervorgegangen. Der w e s e n t l i c h e Unterschied beider Typen besteht darin, daß im Falle der nach A. Stern „echten" Dioxy-chlorine die Banden des Dioxy-chlorins relativ zum Porphyrin stark nach Blau verschoben sind, bei den übrigen, meiner Ansicht nach Dioxy-isochlorinen, dagegen entweder überhaupt nur geringfügig (bzw. die Verschiebung ist nicht eindeutig zu sehen) oder nach Rot. So kommt es, daß sich für die Rotbande des Dioxy-meso-chlorin e_6 beim Chloroporphyrin e_6 keine entsprechende Bande mehr findet. Sie ist samt der von A. Stern mit Ia bezeichneten Bande, die beim Meso-chlorin e_6 noch vorhanden, beim Chlorin e_6 dagegen schon in der Bande I untergegangen ist, im Porphyrin soweit nach Rot verrückt, daß sie, noch dazu bei der ihr hier zukommenden geringen Intensität, in diesem Gebiet nicht mehr zu messen ist. Zumindest mit unserer Methode ist es praktisch unmöglich bei etwa 690 mμ eine Bande mit einer Extinktion von der Größenordnung $\varepsilon \sim 10^3$ noch zu messen. Von Interesse an der obenstehenden Tabelle ist der Vergleich der Frequenzabstände des Porphyrins und der Chlorine. Die Übereinstimmung ist noch recht gut. Das Porphyrinspektrum ist — wie auch die Kurve zeigt — ein flaches und verwaschenes Chlorinspektrum (einzelne Banden können sogar verschwinden). Betrachtet man die Lösungen nur qualitativ im Spektroskop, so wird allerdings gerade der entgegengesetzte Eindruck hervorgerufen. Weil die Banden der Porphyrine ziemlich gleiche Intensität haben, erscheint das Porphyrinspektrum deutlicher und besser abgesetzt als das Chlorinspektrum, bei dem sehr intensive Banden neben schwachen auftreten.

Eine weitere Regel ist aus den zwei Tabellen zu ersehen: der Gesamtabstand von der 1. Bande im Rot bis zur letzten im Blau, ist um so größer, je weiter im Rot die Gesamtabsorption liegt. Eine Ausnahme davon bildet Dioxy-chlorin e_6.

Wenn man also den Dioxykörper des Mesoporphyrin IX von allen anderen abtrennen wollte, so könnte dies nicht dadurch begründet werden, daß man ihn seiner Frequenzabstände wegen als Porphyrin anspricht, sondern höchstens damit, daß hier gegen das Porphyrin an Stelle einer Blauverschiebung eine Rotverschiebung erfolgte. Dies mag wohl ausreichen, um die *OH*-Gruppen hier an einer anderen Stelle anzunehmen, aber in die Gruppe der Chlorine in dem oben gefaßten weiteren Sinn gehört es auch dann noch, und so kommen wir hier auf die erste Auffassung von H. Fischer zurück.

Ein weiteres schönes Beispiel für die Blauverschiebung der Spektra der Dioxykörper gibt das Dioxy-meso-rhodochlorin (Dioxy-1, 3, 5, 8-tetramethyl-2, 4-diäthyl-chlorin-6-carbonsäure-7-propionsäure-dimethylester), das von H. FISCHER und H. ECKOLDT[1]) durch Einwirkung von Osmiumtetroxyd auf Rhodoporphyrin-dimethylester erhalten wurde.

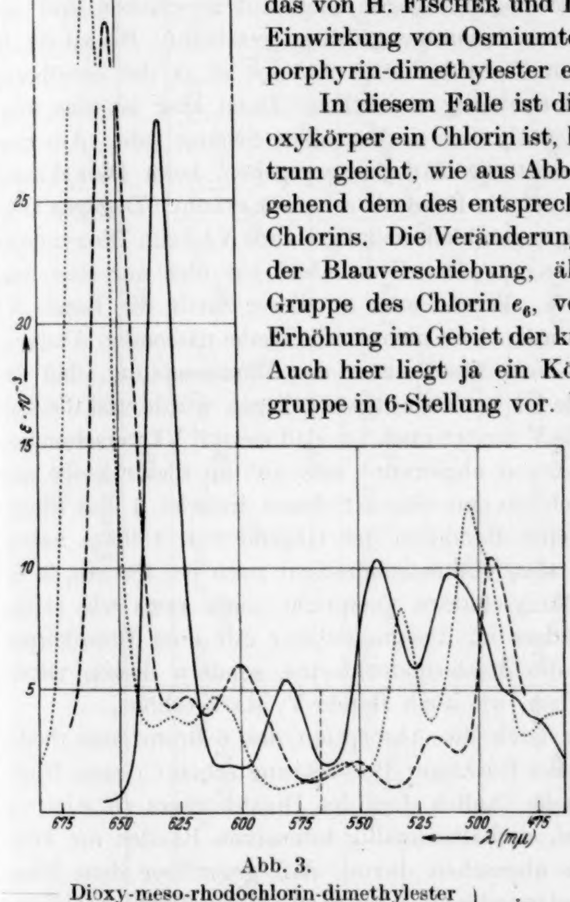


Abb. 3.

—— Dioxy-meso-rhodochlorin-dimethylester
– – – Meso-rhodochlorin-dimethylester[2]) in Dioxan.
· · · · · 6-Brom-meso-rhodochlorin-dimethylester

In diesem Falle ist die Frage, ob der Dioxykörper ein Chlorin ist, hinfällig. Das Spektrum gleicht, wie aus Abb. 3 ersichtlich, weitgehend dem des entsprechenden analytischen Chlorins. Die Veränderung ist, abgesehen von der Blauverschiebung, ähnlich wie bei der Gruppe des Chlorin e_6, vor allem die starke Erhöhung im Gebiet der kurzwelligen Banden. Auch hier liegt ja ein Körper mit Carboxylgruppe in 6-Stellung vor. Wie bei allen Dioxykörpern ist die Rotbande gegenüber dem Chlorin stark vermindert, die Erhöhung der kurzwelligen Banden aber betrifft hier nicht nur die eine, sondern die beiden vorletzten Banden. Zum Unterschied von den anderen Typen ist aber hier die letzte sichtbare Bande VI stark abgesunken. Dies ist weniger aus der Abbildung ersichtlich, als aus dem folgenden Schema der Wellenzahlen, das hier so ausführlich wiedergegeben ist, um zu

[1]) H. FISCHER und H. ECKOLDT, Liebigs Ann. Chem. 544 (1940) 156.
[2]) Nach A. STERN und H. MOLVIG, Z. physik. Chem. (A) 177 (1936) 380.

zeigen, wie man verhältnismäßig leicht durch solch eine Zusammenstellung „verborgene" Banden finden kann.

Beim flüchtigen Anblick der Kurve entsteht der Eindruck, daß die langwelligen Banden des Dioxykörpers gegenüber dem Chlorin nach Blau, die kurzwelligen dagegen nach Rot verschoben sind und so das ganze Spektrum zusammengedrängt erscheint. Bis zu der in Abb. 3 eingetragenen Cäsur bei etwa 565 mμ ist ja die Zuordnung auch aus dem Bild eindeutig ersichtlich. Dann aber ist eine sorgfältigere Aufteilung nötig, wie sie das obige Schema gibt. Aus dem Bild könnte sich leicht die Täuschung ergeben, beim Dioxykörper fehle die Bande IV und die Bande V sei stark erhöht. Dagegen zeigt sich aus den Schwingungszahlen, daß die Bande VI beim Dioxykörper nahezu verschwunden ist. Das Kurvenbild hat hier nur eine Ausbuchtung bei 478 mμ. Würde man an dieser Stelle die Bande VI annehmen, so erhält man einen nicht in die Reihe passenden Abstand. Weit besser ergibt sich dieser unter der Voraussetzung, daß das Maximum der Bande VI bei etwa 498 mμ liegen würde und die Verbreiterung der Bande V deutet auch an, daß sie mit VI verschmolzen ist und Bande VI davon abgetrennt sehr gut an dieser Stelle sein könnte. So ergibt sich aus dem obigen Schema dreierlei: 1. das Dioxychlorin muß noch eine Bande in der Gegend von 480 mμ haben, 2. diese Bande liegt aller Wahrscheinlichkeit nach bei 489 mμ, 3. die vierte Bande des Dioxy-chlorins entspricht nicht etwa wie es den Anschein hat, besonders im Zusammenhang mit dem Bromkörper, der fünften Bande des Meso-rhodochlorins, sondern dessen vierter Bande und ist lediglich, wie auch Bande V, stark erhöht.

Wir haben hier noch die Absorption des 6-Brom-meso-rhodochlorins bestimmt. Bei flüchtiger Betrachtung scheint dessen Spektrum in der Form sehr ähnlich dem des Dioxykörpers zu sein, vor allem durch die zwei, verhältnismäßig intensiven Banden am kurzwelligen Ende, aber abgesehen davon, daß gegenüber dem Mesorhodochlorin eine Rotverschiebung an Stelle einer Blauverschiebung eintrat, ist hier im Vergleich zu diesem die Bande VI erhöht worden, und statt der zwei Banden IV und V wurde nur Bande V erhöht. Man gewinnt so im ganzen den Eindruck, daß die Banden I, II und III sich bei allen drei Substanzen gemeinsam einheitlich verändern. Vom Meso-rhodochlorin zum 6-Brom-rhodochlorin besteht auch noch eine gewisse Kopplung der Banden IV, V und VI, während diese dann beim Übergang zum Dioxy-meso-rhodochlorin völlig gelöst wird.

Tabelle 2.

Substanz	I		II		III		IV		V		VI a	VI b
Dioxy-meso-rhodochlorin-dimethylester	*632* *2·831* 1582	73	*604* *0·189* 1655	66	*581* *0·538* 1721	124	*542* *1·036* 1845	105	*542* *1·036* 1950	94 (141)	*489* 2044	*(478)* (2091)
	← 462 →											
Meso-rhodochlorin-dimethylester [1]	*652·5* *6·293* 1532	75	*622* *0·476* 1607	59	*600* *0·604* 1666	152	*550* *0·200* 1818	105	*520* *0·310* 1923	101	*494* *1·343* 2024	
	← 492 →											
Rhodochlorin-dimethylester [2]	*666* *5·879* 1501	81	*632* — 1582	57	*610* *0·542* 1639	156	*557* *0·220* 1795	98	*528* *0·507* 1893	115	*498·5* 1·280 2008	
	← 507 →											

[1]) Nach den Angaben von A. Stern und H. Molvig, Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 164. [2]) Nach den Angaben von A. Stern und H. Wenderlein, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 167.

Diesem Vorgang, d. h. der Möglichkeit eines völlig unabhängigen Verhaltens dieser drei Banden, scheinen die Rhodokörper überhaupt ihren besonderen von A. Stern definierten „Rhodotyp" zu verdanken. Auch in dieser Frage darf man übrigens von der Untersuchung der Rotationsdispersion weitere Aufklärung erwarten.

Vom Dioxy-meso-rhodochlorin haben wir auch das Spektrum seines Kupferkomplexsalzes in Dioxan gemessen, in der Hoffnung, daß dieses weiteren Aufschluß über die Stellung der Dioxykörper zwischen Chlorinen und Porphyrinen geben könnte. Abb. 4 zeigt es zusammen mit dem des Kupfersalzes von Dioxy-phyllochlorin, Abb. 5 zusammen mit den Spektra der Kupfersalze von Meso-rhodochlorin und Rhodoporphyrin. Wie leicht ersichtlich stellt es auch tatsächlich eine Art Zwischenstufe dar, allerdings mit weit größerer Ähnlichkeit zum Chlorin als zum Porphyrin, während das Kupfersalz des Phyllochlorins größere Ähnlichkeit mit dem Typ der Porphyrine hat. Was schon an den metallfreien Verbindungen sich als charakteristisch erwies, wiederholt sich auch hier: Die ersten drei langwelligen Banden bilden eine zusammenhängende Gruppe, sie werden gemeinsam erniedrigt und nach Blau verschoben, wobei die relativen Intensitäten recht gut erhalten bleiben. Die mittleren zwei Banden sind offenbar beim Dioxykörper etwas erhöht worden und dabei ist Bande IV verschwunden, anscheinend in den abfallenden Ast der Bande III, die hier auch wesentlich flacher verläuft als beim Meso-rhodochlorin-kupfersalz und mit V verschmolzen ist. Bande VI ist, wie beim Dioxy-meso-rhodochlorin selbst, stark vermindert worden.

Die Absorptionskurve des Kupfersalzes des zugehörigen Porphyrins ist hier nach Blau verschoben, und es sind nur mehr zwei Banden ausgeprägt. Man sieht, auch bei den Komplexsalzen zeigt sich was oben (S. 48) allgemein gesagt wurde: Vom Chlorin zum Porphyrin werden die Banden flacher und verwaschen. Die den einzelnen Banden entsprechenden Anregungsstufen liegen bei den Porphyrinen energetisch tiefer, die Übergangswahrscheinlichkeiten sind geringer. Man könnte schließen, das Chlorinsystem hat einen weniger „aromatischen" Charakter oder um sich der neueren Sprechweise zu bedienen, es gäbe hier eine geringere Anzahl mesomerer Formen. Dabei sei nochmals darauf verwiesen, daß, wie oben gezeigt, bei den Porphyrinen die energetisch am tiefsten liegenden Banden nur schwach — bisweilen unmeßbar — auftreten und so leicht der Eindruck entstehen

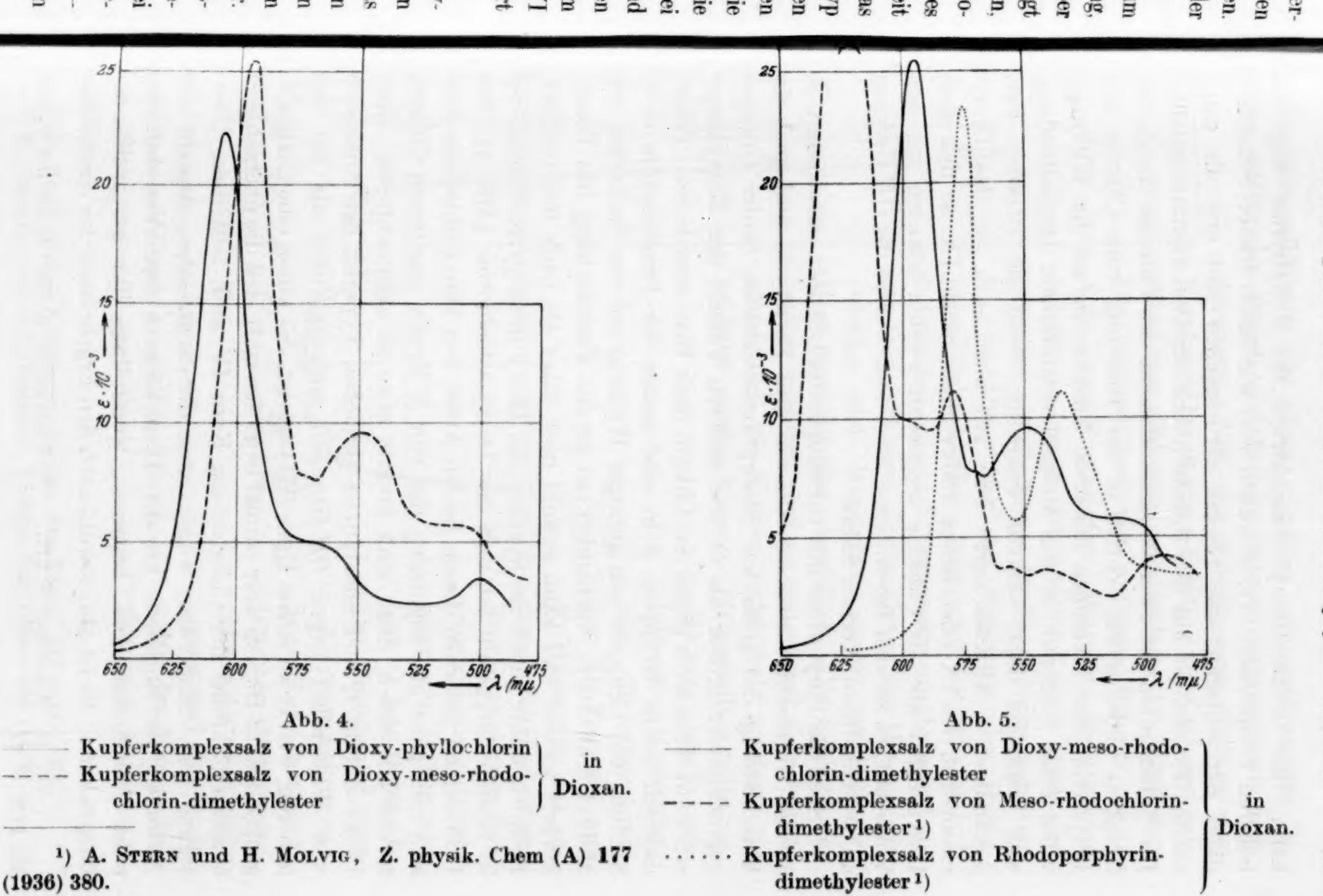


Abb. 4.

—— Kupferkomplexsalz von Dioxy-phyllochlorin
– – – Kupferkomplexsalz von Dioxy-meso-rhodo-chlorin-dimethylester } in Dioxan.

Abb. 5.

—— Kupferkomplexsalz von Dioxy-meso-rhodo-chlorin-dimethylester
– – – Kupferkomplexsalz von Meso-rhodochlorin-dimethylester[1]
······ Kupferkomplexsalz von Rhodoporphyrin-dimethylester[1]
} in Dioxan.

[1] A. Stern und H. Molvig, Z. physik. Chem (A) 177 (1936) 380.

kann, das Gesamtabsorptionsspektrum der Porphyrine liege bei höheren Frequenzen. Doch wollen wir, wie schon früher bemerkt[1]), diese Betrachtungsweise vorerst zurückstellen und erst die empirischen Regeln, die aus den Spektren sich ergeben, zusammenstellen. Die Substitution der zwei Wasserstoffatome des Chlorins durch OH-Gruppen bildet einen Schritt in der Richtung vom Chlorin zum Porphyrin, also sozusagen die erste Annäherung an die Wirkungsweise einer weiteren, in das Molekül eintretenden Doppelbindung, was besonders dann sinnvoll erscheint, wenn sie zwischen zwei β-ständigen C-Atomen liegt. Dies gilt aber auch für das Dioxy-mesoporphyrin IX oder besser Dioxy-meso-chlorin IX, so daß diese Dioxykörper alle als Chlorine angesehen werden könnten mit dem Vorbehalt, es können Iso-chlorine dabei sein, welche die OH-Gruppen an verschiedenen Kernen haben.

Sind die Porphyrine mit chromophoren Gruppen substituiert, so ist der Unterschied zwischen Chlorin und Porphyrin und auch die Verschiebung des gesamten Absorptionsspektrums beider Gruppen gegeneinander größer als in den anderen Fällen; der Dioxykörper erscheint dann auch gegen das Chlorin nach Blau verschoben. Fehlen dagegen solche Gruppen, d. h. sind außer der Propionsäure in 7-Stellung nur Gruppen von geringer Wirkung auf das Spektrum, wie Methyl und Äthyl, vorhanden, so ist die Verschiebung des Dioxykörpers kleiner und kann sowohl nach Blau als nach Rot erfolgen. Beispiele dafür geben die Spektra des Dioxy-meso-pyrrochlorins, das in Abb. 6 dargestellt ist und des Dioxy-ätiochlorins (Abb. 1). Der Unterschied zwischen diesen beiden Arten von Dioxy-chlorinen ließe sich nun ganz gut zugunsten der von A. Stern gegebenen Chlorinformel auswerten, denn man könnte etwa so argumentieren: Beim Dioxy-chlorin e_6 und Substanzen ähnlichen Typs ist der Austausch von Wasserstoff gegen OH-Gruppen wirkungsvoller als bei den anderen, weil er an einem Kern (III) erfolgt, der schon eine Carboxylgruppe trägt. Da nun aber einmal bewiesen ist[2]), daß die überzähligen Wasserstoffatome der Chlorine am Kern IV sind, fällt diese Überlegung fort. Außerdem würde nach der Sternschen Ansicht das Absinken der Rotbande bei den Dioxykörpern das „Verschwinden eines CN-Chromophors" bedeuten, womit man hier gar nichts anfangen kann. Es ist also sowohl nach den Ergebnissen der chemischen

[1]) Vgl. II. Mitteilung, S. 271. [2]) Fischer-Orth, Die Chemie des Pyrrols Bd. II/2, S. 23.

Konstitutionsaufklärung die allein mögliche, als auch meines Erachtens die für den Physiker einfachere Betrachtungsweise die erstgenannte. Weil der Schritt vom Chlorin zum Porphyrin bei den in 8-Stellung mit Carboxyl substituierten Chlorinen ein anderer ist, sind ihre Dioxykörper auch von anderem Typ als die in Abb. 1 und 6 gezeigten. Was nun diese letzten betrifft, so können wir hier auch noch etwas eingehender auf die Frage der Iso-chlorine kommen.

In Abb. 6 ist das Spektrum des Dioxy-meso-phyllochlorins (Dioxy-1, 3, 5, 8-tetramethyl-2, 4-diäthyl-chlorin-7-propionsäuremethylester) zusammen mit dem des analytischen Meso-pyrrochlorins und demjenigen zweier synthetischer Meso-pyrrochlorine abgebildet. Die Spektra der beiden letzteren sind so weitgehend übereinstimmend, daß die Kurven nicht mehr getrennt gezeichnet werden können. Hergestellt wurden sie, das eine durch katalytische Hydrierung von Pyrroporphyrin von H. Fischer und K. Herrle[1]), das andere durch Hydrierung des Zinksalzes von Pyrroporphyrin-methylester von H. Fischer und O. Laubereau[2]). Der Unterschied ihrer Absorptionskurven gegenüber dem analytischen Meso-pyrrochlorin ist auch recht gering und das Spektrum des Dioxy-chlorins zeigt, daß es sich

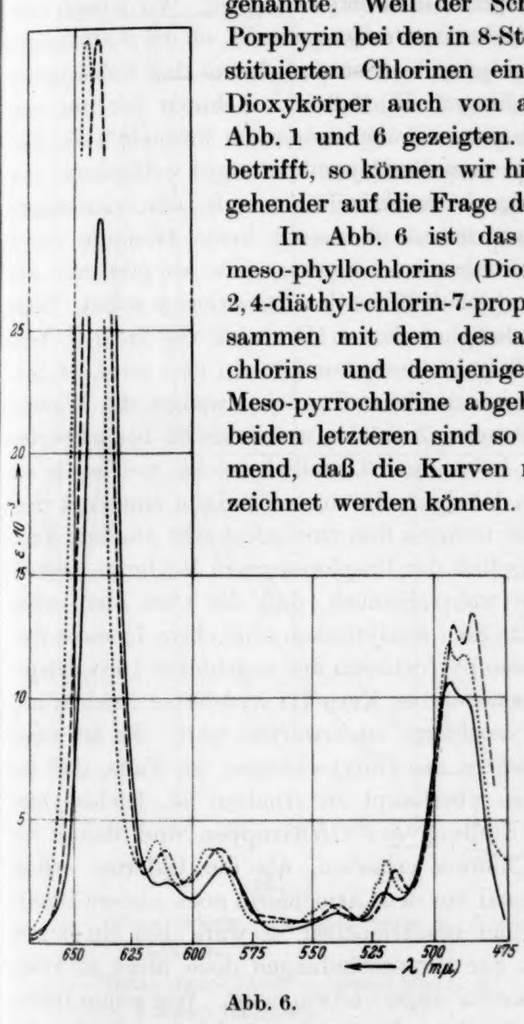


Abb. 6.

—— Dioxy-meso-pyrrochlorin
– – – – Meso-pyrrochlorin (analytisch)
· · · · · · Meso-pyrrochlorin (synthetisch)
} in Dioxan.

---

[1]) H. Fischer und K. Herrle, Liebigs Ann. Chem. **527** (1937) 138.

[2]) H. Fischer und O. Laubereau, Liebigs Ann. Chem. **535** (1939) 17.

hier jedenfalls um ein Chlorin handelt. H. FISCHER und H. ECKOLDT[1]) geben nun die Spektra von vier isomeren Meso-pyrrochlorinen an, von denen allerdings drei praktisch übereinstimmen. Wir wissen nun, daß es in bezug auf das Spektrum wenig ausmacht, ob die β-Stellungen mit Methyl- oder Äthylgruppen besetzt sind, ferner daß Substitution mit Propionsäure von geringem Einfluß ist. Nehmen wir nun einmal an — wie das nach einigen früher erörterten Formeln[2]) der Fall wäre —, daß im Chlorinsystem die Doppelbindungen weitgehend ausgeglichen sind, so müssen beim Ätiochlorin z. B. alle vier Kerne gleichwertig sein und wir haben überhaupt keine Isomerie durch Substitution an zwei β-Stellen zu erwarten, d. h. es gibt nur ein Spektrum des Dioxy-ätiochlorins sowie des Ätiochlorins selbst. Beim Meso-pyrrochlorin wäre lediglich Kern III durch die freie β-Stelle am Kohlenstoffatom 6 ausgezeichnet, wir können also zwei, bestenfalls drei isomere Chlorine erwarten: 1. solche, welche die Wasserstoffatome am Kern III tragen, 2. solche, welche sie an benachbarten Kernen, also II und IV, haben und 3. endlich solche, welche sie am gegenüberliegenden Kern I haben. Davon wäre dann eines mit dem analytischen identisch, ein weiteres ihm zumindest sehr ähnlich, wenn wir noch den geringen Einfluß der Propionsäure in Rechnung setzen. Aus Abb. 6 erscheint es wahrscheinlich, daß die zwei identischen synthetischen Chlorine das dem analytischen ähnlichste Isomere darstellen und das Dioxy-meso-pyrrochlorin der zugehörige Dioxykörper ist. Davon verschieden wäre ein an Kern III hydriertes Isochlorin[3]), zu dem auch ein Dioxy-isochlorin zu erwarten wäre. Es ist sogar gut möglich, daß die Spektra der Dioxy-chlorine, im Falle, daß ein solches aus den Chlorinen überhaupt zu erhalten ist, leichter eine Entscheidung über die Stellung der *OH*-Gruppen und damit der Wasserstoffatome des Chlorins erlauben, als die Chlorine selbst.

Lassen sich aber einmal aus dem Ätiochlorin noch andere Dioxykörper erhalten, als die hier beschriebenen, so wäre dies ein Beweis dafür, daß der Ausgleich der Doppelbindungen doch nicht so völlig stattfindet, wie dies bisweilen angenommen wird. Wie schon früher erwähnt[4]), stützen sich alle Formeln, die einen solchen weitgehenden Ausgleich annehmen, auf das Beispiel des Phthalocyanins. Doch kann man mit einigem Grund annehmen, daß dort der innere sechzehn-

[1]) H. FISCHER und H. ECKOLDT, loc. cit., S. 146. [2]) II. Mitteilung, S. 268.
[3]) Dies könnte das aus Pyrrhämin durch Einwirkung von Natrium-Butylalkohol erhaltene Meso-iso-pyrrochlorin sein. [4]) Vgl. II. Mitteilung, S. 269.

atomige Ring und in viel höherem Maße ein „aromatisches System" darstellt als bei den Chlorinen und noch viel mehr als bei den Porphyrinen. Diese zeigen ja z. B. im ultravioletten Teil des Spektrums in ihrem optischen Verhalten immer noch die Eigenschaften ihrer Einzelbestandteile, und auch in der Wirkung der Substitutienten ist noch zu bemerken, an welchem der Kerne die Substitution erfolgte. Es treten also auch im Spektrum in gewissem Sinn noch die einzelnen Kerne in Erscheinung, während bei dem Phthalocyanin diese völlig verschwunden sind. Dies erscheint an Hand der unten abgebildeten Skizze leicht verständlich. Beim Phthalocyanin sind die β-ständigen

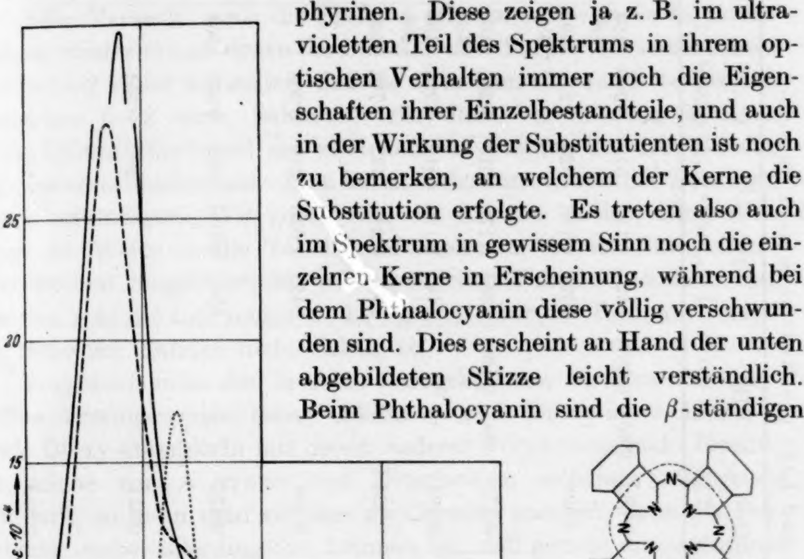
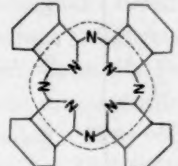


Abb. 7.

——— Dioxy-chlorin-e_6-trimethylester in 6 norm. Salzsäure.

– – – – Dioxy-meso-chlorin-e_6-trimethylester in 2 norm. Salzsäure.

· · · · · · Dioxy-ätiochlorin in 6 norm. Salzsäure.



C-Atome der Pyrrolkerne Bestandteil der angegliederten Benzolringe geworden und dadurch stellt der innere Ring erst so richtig ein geschlossenes, selbständiges System dar. Hiermit ist die Grenze gewiesen, wo der Vergleich von Porphinderivaten und Phthalocyaninen sein Ende findet. Hätten die Chlorine eine analoge Struktur, was aber doch nicht ohne weiteres anzunehmen ist, so wäre kein Platz für verschiedene Spektra von Isochlorinen oder Dioxy-isochlorinen. Die Tatsache aber, daß die synthetischen Chlorine auch sonst in ihren Eigenschaften, z. B. in ihrer

Tabelle 3. Molare Extinktionskoeffizienten und Lage der Maxima einiger Chlorine.

Nr.[1])	Substanz	I		Ia		II		III		IV		V		VI	
		λ	ε · 10⁻⁴	λ	ε · 10⁻⁴	λ	ε · 10⁻⁴	λ	ε · 10⁻⁴	λ	ε · 10⁻⁴	λ	ε · 10⁻⁴	λ	ε · 10⁻⁴
171	Dioxy-ätiochlorin in Dioxan	641	4·845	612	0·334	588	0·362	(566	0·087)	542	0·141	519	0·260	494 486	1·319 1·382
172	Dioxy-meso-pyrrochlorin in Dioxan	638	4·072	610	0·254	586	0·308			539	0·133	520	0·211	493 487	1·072 1·002
172a	Dioxy-meso-pyrrochlorin in Tetrachlorkohlenstoff	639	4·142	612	0·329	586	0·375	558	0·126	538	0·179	519	0·268	493 487	1·261 1·180
173	Meso-pyrrochlorin synth. in Dioxan	645	6·209	615	0·410	594	0·384			544	0·170	519	0·328	494 486	1·228 1·187
174	Dioxy-meso-chlorin-e_6-trimethylester in Dioxan	662·5	4·459			609	0·425			553	0·245	532	0·772	503	1·220
175	Dioxykörper aus Rhodoporphyrindimethylester in Dioxan	632	2·831	604	0·189	581	0·538			542	1·036	510	0·968		
176	6-Brom-meso-rhodochlorindimethylester in Dioxan	662·5	6·188	628	0·386	610	0·475			556	0·198	532	0·842	504	1·253
177	Kupferkomplexsalz von Dioxy-phyllochlorin in Dioxan	606	2·225			574	0·511					500	0·351		
178	Kupferkomplexsalz von Dioxy-meso-rhodochlorindimethylester in Dioxan	594	2·546	574	0·793	550	0·956					510	0·570		

[1]) Wir setzen hier die Numerierung der von uns gemessenen Substanzen fort (Z. physik. Chem. (A) **187** (1940) 264).

Stabilität und im Fehlen der aktiven Wasserstoffatome[1]), sich von den analytischen unterscheiden, legt diese Möglichkeit nahe.

Beim Versuch, auch die Spektra salzsaurer Lösungen zu untersuchen, wieder um sie denen der Chlorine oder Porphyrine zuzuordnen, mußten wir leider feststellen, daß die Lösungen sich rasch verändern. Besonders in 2 norm. Salzsäure tritt diese Veränderung bald ein unter Intensitätswechsel der zwei äußeren Banden des drei Banden aufweisenden Spektrums. In 6 norm. Salzsäure waren die Lösungen etwas beständiger. Wir geben hier die Kurven wieder, ohne allerdings die Werte in die Tabelle aufzunehmen, da die Extinktionskoeffizienten möglicherweise mit merklichen Fehlern behaftet sind. Für das, was wir hier zeigen wollen, genügt aber das Bild, auch wenn die Höhe der Banden nicht richtig ist.

Vergleicht man die in Abb. 7 abgebildeten Spektra der salzsauren Lösungen des Dioxy-chlorin e_6 und Dioxy-meso-chlorin e_6 sowie Dioxy-ätiochlorin mit denen anderer Porphyrine und Chlorine, wie solche von A. Stern und Mitarbeitern mehrfach angegeben wurden[2]), so kann man sie eher als Chlorine ansehen, denn als Porphyrine; wobei allerdings zu betonen ist, daß gerade die salzsauren Lösungen beider Typen sich nur wenig unterscheiden. Ein völlig davon abweichendes Bild aber gibt das Spektrum des Dioxy-ätiochlorin in Salzsäure. Es stellt einen ganz neuen Typ dar und es wird noch weiter zu untersuchen sein, welche Veränderungen die Moleküle dieser Körperklasse im sauren Medium erleiden. In der vorstehenden Tabelle sind die Lage und Extinktionskoeffizienten der Maxima der von uns neu gemessenen Substanzen zusammengestellt.

Wie immer schulde ich größten Dank Herrn Geheimrat Fischer sowie seinen Mitarbeitern, welche die wertvollen Substanzen herstellten. Ich möchte an dieser Stelle aber auch meiner jungen Mitarbeiterinnen, Frl. C. Seidl und U. Martin, die mich bei den Messungen unterstützten, dankend gedenken.

---

[1]) Fischer-Orth, Die Chemie des Pyrrols Bd. II/2, S. 144. [2]) Z. B. A. Stern und H. Wenderlein, Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 405 sowie A. Stern und H. Molvig, Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 179.

München, Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bücherschau.

Eucken-Jakob, „Der Chemie-Ingenieur". Bd. III, Teil 4. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1939. X, 267 S. mit 118 Abb. Geh. 26.— RM., geb. 28.— RM.

Band III, 4 des „Chemie-Ingenieur" ist den Hochdruckoperationen gewidmet. Nach einer zusammenfassenden Darstellung dieses Gebietes bestand ein ausgesprochenes Bedürfnis und das Erscheinen dieses Bandes wird darum von allen Interessenten begrüßt worden sein. Im I. Kapitel behandelt D. M. Newitt Berechnung und Herstellung von Hochdruckapparaten. Der Chemiker wird dankbar sein, diese ihm im allgemeinen nicht geläufigen und schwer zugänglichen Dinge hier übersichtlich zusammengestellt zu finden, besonders da auch das Gebiet extrem hoher Drucke (bis 15000 Atm.) ausführlich berücksichtigt ist.

Im II. Kapitel berichtet der gleiche Verfasser über Reaktionen bei hohen Drucken in Flüssigkeiten, wobei insbesondere auch dessen eigene Untersuchungen über Reaktionsgeschwindigkeiten bei Drucken bis nahezu 15000 Atm. beschrieben sind; es ergeben sich bekanntlich in manchen Fällen außerordentlich starke Wirkungen des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Im III. Kapitel „Autoklaventechnik" gibt G. Schneider einen Überblick über Konstruktion und Anwendung von Autoklaven. Hier findet man zahlreiche Ausführungsformen von Autoklaven sowie von Einzel- und Zubehörteilen (wie Dichtungen, Ventilen, Rührvorrichtungen) beschrieben, an zweckmäßigen Abbildungen erläutert. „Hochdruckverfahren für den Fließbetrieb" (G. Natta) sowie „Grundlagen und technische Durchführung der Crackprozesse" (G. Roberti) sind der Inhalt des IV. und V. Kapitels. Wenn auch hier, besonders in dem Artikel Natta, versucht wird, das Grundsätzliche in den Vordergrund zu stellen, so bringt es doch die Natur der behandelten Gegenstände mit sich, daß entgegen dem mit dem „Chemie-Ingenieur" angestrebten Ideal hier vorwiegend Einzelverfahren beschrieben werden müssen. Im V. Kapitel wird die Kinetik der Crackreaktionen (unter Mitarbeit von L. Küchler) besprochen, und darauf werden die wichtigsten technischen Verfahren gebracht.

Der vorliegende Band des „Chemie-Ingenieur" dürfte ebenso wie die übrigen weite Verbreitung und Anerkennung finden. *W. Jost.*

W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 3. Aufl. Band I. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler, Kom.-Ges. X, 616 S. mit 22 Abb. 20.— RM., Lw. 21.80 RM.

In der vorliegenden Neuauflage des bekannten Werkes hat der Verfasser den umfangreichen Stoff einer weitgehenden neuen Durcharbeitung unterzogen. Ging es ihm in den früheren Auflagen hauptsächlich darum, die theoretischen Fragen der organischen Chemie ins rechte Licht zu stellen und die Fundamente der vielen Hypothesen und theoretischen Ansätze auf ihre Tragfähigkeit zu prüfen, so sieht er in der vorliegenden Auflage die Möglichkeit, vielfach hierüber hinaus zu gehen und in größerem Umfang von neueren Vorstellungen Gebrauch zu machen, die in den letzten Jahren sich zunehmend durchsetzen. Es handelt sich dabei namentlich

um die elektronentheoretische Durchdringung der Chemie. Allerdings will der Verfasser hier nicht „mit der Tür ins Haus fallen", sondern das Neue möglichst aus dem Alten ableiten; wobei er nicht verschweigt, daß mit manchen alteingebürgerten, unzureichend begründbaren Hypothesen endgültig aufgeräumt werden muß.

So sind im bisher vorliegenden ersten Band der Neuauflage namentlich die Kapitel „Tautomerie", „Ungesättigte Verbindungen", „Aromatische Verbindungen" und „Verlauf chemischer Reaktionen" in der Weise umgearbeitet worden, daß die früheren Anschauungen wohl noch dargelegt und gegeneinander abgewogen werden, daß aber versucht wird, zu zeigen, wie sie in die neuen Vorstellungen, insbesondere die Mesomerielehre, einmünden.

Dieser von W. HÜCKEL meisterhaft verfolgte Weg hat zweifellos den Vorteil, daß er namentlich den Konservativeren unter den Organikern den Zugang zu den neueren Auffassungen erleichtert. Diese sehr zahlreichen Fachgenossen werden durch W. HÜCKELs Darstellung fraglos leichter überzeugt als durch Arbeiten, die konsequent vom Neuen her starten. Der Referent neigt allerdings zu der Ansicht, daß man den Unterricht der Anfänger heute nicht mehr mit historischen Umwegen belasten sollte; gerade wer als Anfänger unvoreingenommen an die organische Chemie herangeht, sollte zunächst mal nur eine Anschauungsweise, und die ohne Umschweife, lernen. Das wird ihn nicht daran hindern können, die Verdienste der älteren Generation zu würdigen. Auch für die Verständigung mit der Physik hätte der Referent eine noch weitergehende Benutzung der neueren Symbole und Vorstellungen (die ja doch in enger Zusammenarbeit von Chemikern und Physikern zum heutigen Stand entwickelt wurden) für fruchtbarer gehalten. Daß z. B. die „stöchiometrische Wertigkeit" noch durch Striche oder auch Punkte symbolisiert wird, kann verwirrend wirken; ebenso, daß das Mesomeriesymbol $\longleftrightarrow$ zuweilen auch für ganz andere Dinge gebraucht wird (z. B. S. 285). An manchen Stellen, z. B. auf S. 30 (Sulfoxyde) und S. 269 (Carbeniumformel) finden sich auch falsche Elektronenformeln.

Diese Bemerkungen können indes in keiner Weise die Tatsache beeinträchtigen, daß die dritte Auflage des „Hückel" noch mehr bahnbrechend ist als die früheren. Überdies ist das Buch, wie wir es von dem Verfasser gewöhnt sind, wieder meisterhaft geschrieben, und es ist ein Genuß, seinen Darlegungen zu folgen, ob er nun liebevoll den früheren Anschauungen nachgeht, neue eigene Ansichten vorträgt oder die Ergebnisse anderer Autoren und seine vielen Diskussionen mit anderen Forschern auswertet. Besonders reizvoll sind die vielen Abschnitte, in denen er auf eigene Experimentalarbeiten Bezug nehmen kann, z. B. über die WALDENsche Umkehrung.

An der Neuauflage des „Hückel" kann jedenfalls niemand vorbeigehen, ob er nun zu den Konservativeren gehört oder zu den Vorwärtsdrängenden. Wir dürfen mit berechtigter Erwartung dem Erscheinen des zweiten Bandes der Neuauflage entgegensehen, die uns der Verfasser für bald in Aussicht stellt. *Bernd Eistert.*

Hans Kopfermann, Kernmomente (Physik und Chemie in Einzeldarstellungen, Band IV). Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1940. IX und 270 Seiten, mit 117 Abbildungen. 19.60 RM., geb. 21.60 RM.

Bekanntlich sind die Eigenschaften der Atomhülle fast vollständig durch eine einzige Eigenschaft des Kerns bestimmt: seine elektrische Ladung *Ze*. Daraus folgt

einerseits, daß man den Bau der Atomhülle theoretisch klären konnte, ehe man vom Bau des Kerns viel wußte, andererseits aber, daß aus den spektroskopischen und chemischen Erfahrungen, die über den Bau der Hülle Aufschluß geben, nur wenig über den Kernbau zu erschließen war. Daher bedurfte die Kernphysik des tiefer eindringenden Forschungsmittels der Kernumwandlungen. Daneben hat sich aber im letzten Jahrzehnt ein Zweig der Spektroskopie entwickelt, der die kleinen Nebeneffekte im Spektrum sorgfältig studiert, welche von der Abweichung des Kernkraftfeldes von dem einer elektrischen Punktladung herrühren. Es handelt sich in erster Linie um die sogenannte Hyperfeinstruktur der Spektren, welche in erster Linie von der Einwirkung des kleinen magnetischen Moments des Kerns auf die Elektronenbewegung in der Hülle herrührt. Hinzu kommt das Phänomen des Intensitätswechsels in Bandenspektren, das über Spin und Stastistik der Kerne Auskunft gibt. Eine wichtige Ergänzung sind in letzter Zeit die Molekularstrahlversuche geworden, in denen Kernmomente direkt gemessen werden.

Das vorliegende Buch, von einem der führenden Forscher auf diesem Gebiet geschrieben, bietet eine Wegweisung, wie man sie sich nicht besser wünschen kann. Die experimentelle und die theoretische Seite des Problems ist gleich ausführlich behandelt, und die Verbindung beider Gesichtspunkte ist besonders geglückt. Sowohl die didaktische Abgrenzung zwischen unentbehrlichen Grundvorstellungen und technischen Einzelheiten der Messung und Rechnung wie die sachliche Abgrenzung des gesicherten Wissens vom ungesicherten ist mit sicherem Gefühl gezogen. Ein abschließendes Kapitel über „Kernmomente und Kernbau“ zeigt in derselben zuverlässigen und abgewogenen Art, was man mit dem gewonnenen Wissen in der Kernphysik heute schon anfangen kann.

Auch die Ausstattung des Buches befriedigt alle Ansprüche.

C. F. v. Weizsäcker.

A. F. Holleman, Lehrbuch der Organischen Chemie. 21., umgearbeitete und vermehrte Auflage, bearbeitet von F. Richter. Berlin: Walter de Gruyter & Co. 1940. XII, 549 S. Mit 97 Abb. Leinen 18.— RM.

Von dem bekannten und geschätzten Lehrbuch der organischen Chemie liegt nunmehr, nachdem sich von der vorangegangenen (20.) Auflage ein unveränderter Neudruck als notwendig erwiesen hatte, die 21. Auflage vor. Dabei fällt zunächst die Vergrößerung des Formats in die Augen. Dadurch ist bei etwa gleichbleibender Seitenzahl eine erhebliche Erweiterung des Gesamtstoffes eingetreten, die in erster Linie dem Gebiet der Naturstoffe zugute kommt. Die Abschnitte Fette, Kohlehydrate, Eiweißstoffe, Enzyme, Sterine, Vitamine, Pyrrolfarbstoffe und Alkaloide sind zum Teil neu bearbeitet bzw. ausführlicher behandelt. Es entspricht der Tradition des Buches, wenn auch die theoretischen Kapitel ergänzt und überarbeitet wurden. Wenn heute der Schwerpunkt der wissenschaftlichen organischen Chemie auf dem Gebiet der Naturstoffe liegt, so sei hier für ihre lehrbuchmäßige Behandlung eine Anregung gegeben. Entsprechend ihrer zeitlichen Bedeutung sollte auch hinsichtlich des Umfanges ein Abwägen einzelner Naturstoffklassen gegeneinander erfolgen. Wenn z. B. den Terpenen 14 Seiten, den Vitaminen $1^1/_2$ Seiten (Kleindruck) gewidmet sind, so wäre hier eine Korrektur in der angedeuteten Richtung angebracht. Man kann es um so leichter tun, als es sich bei den Reaktionen im Gebiet der Naturstoffe in den meisten Fällen um solche handelt, die allgemeiner Natur sind.

Auch die neue Auflage wird dem Anfänger in hervorragender Weise die Grundlagen der organischen Chemie vermitteln, dem Fortgeschrittenen aber gegenüber den früheren Auflagen in noch erhöhtem Maße die Probleme der Gegenwart näherbringen. *H. Bredereck.*

R. Becker und W. Döring, Ferromagnetismus. Berlin: Julius Springer 1939. VI, 440 S. mit 319 Abbildungen. Geh. 39.— RM.; geb. 42.60 RM.

Es wird in weiten Kreisen begrüßt werden, daß R. Becker sich entschlossen hat, zusammen mit W. Döring eine Darstellung des Gesamtgebietes des Ferromagnetismus zu geben.

Wie aus dem Vorwort des Buches hervorgeht, war der Ausgangspunkt eine Reihe von Vorträgen, welche der eine der Verfasser vor einem zum größten Teil aus Technikern bestehenden Hörerkreis gehalten hatte. Dementsprechend liegt der Schwerpunkt der Darstellung nicht so sehr bei der allgemeinen Theorie des Ferromagnetismus, als vielmehr bei seinen speziellen Erscheinungsformen. Dies heißt natürlich keineswegs, daß nun etwa die Theorie als solche in der Darstellung zurückträte, sondern vielmehr, daß die allgemeinen Grundlagen, insbesondere die quantenmechanische Theorie des Ferromagnetismus knapper behandelt sind als die Theorie der Vorgänge bei der Magnetisierung.

In den ersten beiden (knapp ein Viertel des Buches ausmachenden) Abschnitten werden die Grundlagen der magnetischen Erscheinungen und die allgemeine Theorie des Ferromagnetismus behandelt. In den drei folgenden, den Hauptinhalt des Buches bildenden Abschnitten werden die Vorgänge bei der Magnetisierung und der Einfluß verborgener magnetischer Vorgänge auf das mechanische Verhalten dargestellt. Den Schluß bildet ein Abschnitt über die ferromagnetischen Werkstoffe und ihre Verwendung, in welchem die phänomenologische Seite in den Vordergrund tritt.

Es ist bewundernswert, in welchem Umfange es den Autoren gelungen ist, ein einheitliches Bild des Gesamtgebietes des Ferromagnetismus zu geben, auch anscheinend abseits liegende Beobachtungen diesem Bilde zwanglos einzuordnen und in vielen Fällen quantitativ zu beschreiben. Dies gelingt dadurch, daß alle wesentlichen, mit der Magnetisierung im Zusammenhang stehenden Erscheinungen, in erster Linie natürlich die mechanischen Deformations- und Spannungsgrößen, mit in den Kreis der theoretischen Betrachtungen gezogen sind. Die gesamte Darstellung gewinnt dadurch einen außergewöhnlichen Grad der Geschlossenheit — ohne daß natürlich je den Tatsachen Gewalt angetan wäre oder offene Probleme nicht hervorgehoben wären —; sie darf über den Kreis derer hinaus, die sich unmittelbar mit magnetischen Erscheinungen befassen, das Interesse eines jeden beanspruchen, der auf irgendeinem Teilgebiet der Kristallphysik arbeitet. *W. Jost.*

Erich Müller, Elektrochemisches Praktikum. 5. völlig neubearbeitete Auflage. 260 S., 95 Abb. und 33 Schaltskizzen. 8°. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1940. Geb. 10.— RM.

Dieses vortreffliche Praktikumsbuch, mit dessen Hilfe seit 1912 wohl Zehntausende von Chemikern an Dutzenden von physikalisch-chemischen Instituten in die Grundlagen der Elektrochemie eingeführt wurden, ist nach längerer Zeit nunmehr wieder in einer Neuauflage erschienen. Es sind nicht unerhebliche Ergänzungen sowie Weglassungen vorgenommen worden, ohne daß der Charakter des Buches wesentlich geändert wurde.

Bekanntlich gibt es in Deutschland kein dem gegenwärtigen Stand der Wissenschaft voll entsprechendes Lehrbuch der Elektrochemie, und es wäre unter diesen Umständen wohl ungerecht gewesen, vom MÜLLERschen Praktikum eine weitgehende Umstellung zu erwarten. Die Anwendbarkeit des Buches im Unterricht wird hierdurch nicht in Frage gestellt. Der Lehrer wird allerdings dem Umstand Rechnung tragen müssen, daß verschiedene Gebiete der messenden Elektrochemie, z. B. die Elektrolytgleichgewichte, die Berücksichtigung der interionischen Kräfte, die Dielektrizitätskonstante, in ihm gar nicht oder unzulänglich behandelt werden, so daß für sie andere Praktikumsaufgaben herangezogen werden müssen. Der Hauptwert des Buches, der von jeher auf seinen Beispielen zur präparativen Elektrochemie beruhte, bleibt aber fast ungeschmälert erhalten.

So ist nicht zu bezweifeln, daß auch die Neuauflage des MÜLLERschen Praktikums an zahlreichen Unterrichtsstätten eingeführt werden und erneut für Tausende von Chemikern als Führer in den Anwendungen der Elektrochemie dienen wird.

H. Ulich.

Maximilian Pflücke, Periodica Chimica. Verzeichnis der im Chemischen Zentralblatt referierten Zeitschriften mit den entsprechenden genormten Titelabkürzungen sowie Angaben über den Besitz in Bibliotheken Großdeutschlands. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1940. Verlag Chemie. VI, 208 Seiten. Gr. 8°. Geb. 15.— RM.

Nachdem bereits auf dem Gebiete der Medizin und Zoologie eine ähnliche Veröffentlichung großen Nutzen gestiftet hat, ist es sehr zu begrüßen, daß durch die vorliegende Neuerscheinung nunmehr auch für den Chemiker ein umfassendes Verzeichnis seiner Zeitschriften existiert. Der Benutzer des Chemischen Zentralblattes weiß, daß der Kreis der berücksichtigten Zeitschriften praktisch jedem nur denkbaren Bedürfnis entspricht. Dem im Vorwort geäußerten Wunsch, daß Autoren und Handbuchbearbeiter sich der Zitierweise des vorliegenden Verzeichnisses bedienen möchten, wird sich jeder anschließen, der schon seine Zeit durch das Aufsuchen von Literaturstellen, die in willkürlicher Abkürzung zitiert sind, verloren hat. Es ist kein Zweifel, daß das Buch zur allgemeinen Durchführung der erstrebenswerten Normung der Titelabkürzungen beitragen wird, die der Deutsche Normenausschuß ausgearbeitet, und die, wie das Vorwort erwähnt, von der „Internationalen Kommission für geistige Zusammenarbeit" als Grundlage für internationale Zeitschriftenabkürzungen angenommen wurde. Denjenigen, die am Zustandekommen dieser Veröffentlichung mitgearbeitet haben, gebührt daher nicht nur der Dank des Benutzers, sondern aller Wissenschaftler, denen indirekt durch die Wirkung dieses Buches die Arbeit erleichtert werden wird. *K. F. Bonhoeffer.*

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.